

Sterically hindered amines

Patent Number: EP1078929
Publication date: 2001-02-28
Inventor(s): WILBERT GOETZ (DE); KROEHNKE CHRISTOPH (DE); STAEHRFELDT THOMAS (DE)
Applicant(s): CLARIANT FINANCE BVI LTD (VG)
Requested Patent: EP1078929, A3
Application Number: EP20000810732 20000817
Priority Number(s): CH19990001518 19990818
IPC Classification: C07D498/10 ; C08K5/353
EC Classification: C07D498/10
Equivalents: JP2001146587 (JP01146587)

Abstract

2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4,5'-spiro-4'-oxazolidinone derivatives (I) are new. 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4,5'-spiro-4'-oxazolidinone derivatives of formula (I) are new: X1 = H, 1-22C alkyl, an oxygen radical, OH, NO, CH₂CN, benzyl, allyl, 1-30C alkoxy, 5-12C cycloalkoxy, 6-10C aryloxy (optionally substituted by 1-5C alkyl, halogen or NO₂), 7-20C aralkoxy (optionally ring-substituted by 1-5C alkyl, halogen or NO₂), 3-10C alkenyl, 3-6C alkynyl, 1-10C acyl, halogen or phenyl (optionally substituted by 1-4C alkyl); X2 = H, CH₂CH₂COOX₅, CH₂CH(Me)COOX₅ or 1-22C alkyl; X3, X4 = H, phenyl (optionally substituted by 1-4C alkyl) or 1-22C alkyl, at least one being branched 4-22C alkyl; X5 = 1-22C alkyl. Independent claims are also included for the following: (1) a mixture of a compound (I) and one or more sterically hindered amines selected from 10 formulae given in the specification; (2) a mixture of a compound (I) and one or more polymeric HALS compounds selected from 7 formulae given in the specification; (3) a mixture of compounds (I) and one or more organophosphite or organophosphonite compounds selected from 7 formulae given in the specification; (4) a mixture of compounds (I) and ultraviolet absorbers selected from 2-hydroxybenzophenones, 2-hydroxyphenyl-benzotriazoles, cinnamic acid derivatives and oxanilides; (5) a mixture of compounds (I) and zeolites or hydrotalcites; (6) a mixture of compounds (I) or the mixtures of (1)-(3) and one or more N,N-dialkyl hydroxylamines; (7) a mixture of compounds (I) and one or more acid-binding costabilizers selected from metal carboxylates, metal oxides, metal hydroxides, metal carbonates, zeolites and hydrotalcites.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

need abst



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 078 929 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int Cl.7: C07D 498/10, C08K 5/353
// (C07D498/10, 263:00, 221:00)

(21) Anmeldenummer: 00810732.8

(22) Anmeldetag: 17.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.08.1999 CH 151899

(71) Anmelder: Clariant Finance (BVI) Limited
Road Town, Tortola (VG)

(72) Erfinder:

- Stährfeldt, Thomas
79576 Weil am Rhein (DE)

- Kröhnke, Christoph
79206 Breisach-Oberrimsingen (DE)
- Wilbert, Götz
86368 Gersthofen (DE)

(74) Vertreter: D'haemer, Jan Constant et al
Clariant International Ltd.,
Industrial Property Department,
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz (CH)

(54) Neue sterisch gehinderte Amine

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf sterisch gehinderte Amine als Stabilisatoren für organisches Material, insbesondere für Polymere, sowie auf Mischungen mit anderen Stabilisatoren.

Die neuen Stabilisatoren sowie Mischungen daraus mit anderen Stabilisatoren zeigen eine ausgezeichnete Schutzwirkung gegen den schädlichen Einfluss von Strahlung, Licht oder Wärme auf das zu schützende organische Material.

EP 1 078 929 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf sterisch gehinderte Amine als Stabilisatoren für organisches Material, insbesondere für Polymere, sowie auf Mischungen mit anderen Stabilisatoren.

5 [0002] Es ist bekannt, dass organische Materialien durch Licht, Strahlung, Wärme oder Sauerstoff geschädigt werden. Es gibt bereits viele Druckschriften, die Verbindungen zur Stabilisierung von organischem Material gegen diese Einflüsse beschreiben. Es handelt sich dabei meist um Radikalfänger und insbesonders im Zusammenhang mit Lichtstabilisatoren um Verbindungen, die in der Lage sind, Hydroperoxide zu zersetzen, Quencher (Löscher für angeregte Zustände) oder um UV-Absorber. Bei Wärmestabilisatoren handelt es sich oft um sterisch gehinderte Phenole. Bei den Stabilisatoren, die einen Schutz gegen den thermischen Abbau im Verlauf der Verarbeitung insbesonders für organische Polymere bieten, handelt es sich oft um Phosphite oder Phosphonite (vgl. R. Gächter, H. Müller, Plastics Additives Handbook, 3rd Ed., Hanser Verlag, München 1990).

10 [0003] Die genannten Stabilisatorklassen weisen oft spezifische Nachteile auf, die neben der erwünschten Wirkung auftreten. Besonders bezüglich Farbverhalten, Wechselwirkung mit Pigmenten, Verträglichkeit verschiedener, gleichzeitig eingesetzter Stabilisatoren untereinander und mit dem zu stabilisierenden Material, Resistenz gegen Chemikalien und Wasser (Hydrolyseempfindlichkeit), Lagerstabilität, Migrationsverhalten, Verbesserung der Stabilisierung gegen die schädigenden Einflüsse von Wärme und Sauerstoff im Verlauf der Polymerverarbeitung und Verbesserung der Stabilisierung gegen die schädigenden Einflüsse von Licht, Strahlung, Wärme im Langzeitgebrauch besteht ein grosser Bedarf nach neuen Stabilisatoren.

15 [0004] Auf dem Gebiet der Lichtschutzmittel haben sich seit vielen Jahren insbesonders die sterisch gehinderten Amine etabliert, die in den Mechanismus des Polymerabbaus eingreifen. In der jüngeren Vergangenheit wurde ausserdem erkannt, dass diese Verbindungsklasse auch einen gewissen Beitrag zur Langzeitstabilisierung gegen thermisch induzierten Abbau von organischen Polymeren beisteuern (vgl. z. B. P. Gijsman in Polymer Degradation and Stability 43, (1994) 171-174 und F. Gugumus in Polymer Degradation and Stability 44, (1994) 299-322). Im Gegensatz zur Wärmelangzeitstabilisierung von Polymeren wurde eine stabilisierende Wirkung der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine im Zusammenhang mit dem thermischen Abbau von organischen Polymeren im Verlauf ihrer Verarbeitung bisher noch nie beobachtet.

20 [0005] Im Zusammenhang mit dem thermisch induzierten Abbau von organischen Polymeren im Verlauf ihrer Verarbeitung wurde in jüngster Vergangenheit erkannt, dass die stabilisierende Wirkung etablierter Stabilisatoren (Antioxidantien auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen und Phosphiten/Phosphoniten) durch den Zusatz spezieller Verarbeitungsstabilisatoren deutlich verbessert werden kann. Hier sei insbesonders auf die Verwendung von Lactonen hingewiesen (vgl. u. a. EP-A-842 975, EP-A-839 623). Eine Wirksamkeit von sterisch gehinderten Aminen wurde in diesem Kontext nie beschrieben.

25 [0006] In DE-A-2606026 werden sterisch gehinderte Amine beschrieben, die eine Spirostruktur aufweisen. Die dort beschriebenen Verbindungen werden ausschliesslich als Lichtschutzmittel vorgestellt.

30 [0007] Es wurde nun erstaunlicherweise gefunden, dass eine in DE-A-2 606 026 nicht näher ausgeführte Untergruppe der Formel (1), in der wenigstens einer der zwei Reste X₃ oder X₄ (oder aber beide) einen verzweigten Alkyrest bedeutet, eine aussergewöhnlich hohe Lichtschutzwirkung entfaltet. Die Lichtschutzwirkung der Verbindung (1) ist deutlich grösser als die Wirkung der in DE-A-2606026 beschriebenen Verbindungen (vgl. Experimentalsektion). Zusätzlich zeichnen sich die Verbindungen der Formel (1) durch eine Prozess-stabilisierende Wirkung aus, die sie besonders im Verein mit sterisch gehinderten Phenolen und Phosphiten/Phosphoniten in organischen Polymeren entfalten. Diese bei Vertretern der Verbindungsklasse (1) beobachtete Eigenschaft ist für sterisch gehinderte Amine neu und unerwartet.

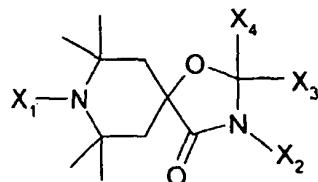
35 [0008] Gegenstand der Erfindung sind somit Stabilisatoren der allgemeinen Formel (1)

40

45

50

55



(1)

worin

5 X₁ Wasserstoff, eine C₁-C₂₂-, vorzugsweise eine C₁-C₅-Alkylgruppe, insbesonders eine Methylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^{*}; -OH; -NO; -CH₂CN; Benzyl; Allyl; eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe; eine C₅-C₁₂-, vorzugsweise eine C₅-C₆-Cycloalkyloxygruppe; eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise eine C₆-C₇-, insbesonders eine C₆-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch durch eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder ein Halogen oder eine Nitrogruppe substituiert sein kann; eine C₇-C₂₀-, vorzugsweise eine C₇-C₁₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch durch eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder ein Halogen oder eine Nitrogruppe substituiert sein kann; eine C₃-C₁₀-, vorzugsweise eine C₃-C₆-Alkenylgruppe; eine C₃-C₆-Alkinylgruppe; eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise eine C₁-C₅-Acylgruppe; Halogen; einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-, vorzugsweise durch C₁-C₂-Alkyl substituierten Phenylrest, bedeutet;

10 X₂ Wasserstoff, einen [CH₂-CH₂C(O)-O-X₃]-Rest, einen [CH₂-C(CH₃)H-C(O)-O-X₅]-Rest; eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₁₀-, insbesondere C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet;

15 X₃ und X₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-, vorzugsweise durch C₁-C₂-Alkyl substituierten Phenylrest oder eine C₁-C₂₂-, vorzugsweise eine verzweigte C₄-C₂₂-Alkylgruppe, wobei mindestens einer der zwei Reste X₃ oder X₄ eine verzweigte C₄-C₂₂-Alkylgruppe, vorzugsweise eine verzweigte C₄-C₁₀-, insbesondere eine verzweigte C₄-C₆-Alkylgruppe bedeuten; und worin

20 X₅ eine C₁-C₂₂-, vorzugsweise eine C₁₀-C₁₆-, insbesonders eine C₁₂-C₁₄-Alkylgruppe bedeutet.

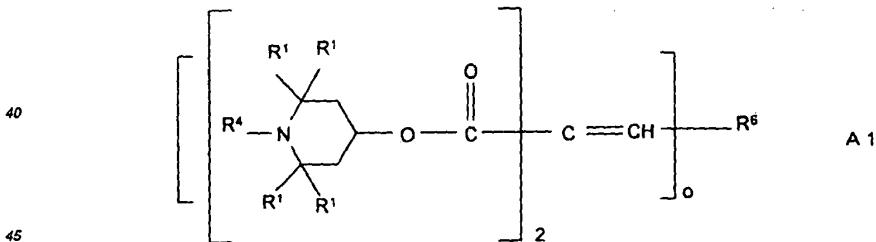
[0009] Die Verbindungen der Formel (1) können erfindungsgemäß auch in vorteilhafter Weise in Mischung mit anderen Stabilisatoren eingesetzt werden, insbesondere in Mischung mit Organophosphiten und/oder Organophosphonaten plus gegebenenfalls sterisch gehinderten Phenolen und/oder weiteren sterisch gehinderten Aminen (HALS). Die Mischungen können zusätzlich auch noch Säurefänger (basische Costabilisatoren) enthalten; in Mischungen, welche sterisch gehinderte Phenole enthalten, können mit Vorteil zusätzlich auch noch schwefelhaltige Costabilisatoren vorhanden sein.

[0010] Die Verbindungen der Formel (1) werden zweckmässigerweise in einem Konzentrationsbereich von 0,001-5, vorzugsweise 0,002-0,05 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende organische Material, eingesetzt; jede der übrigen Komponenten kann in einem Konzentrationsbereich von 0,001-5, vorzugsweise 0,01-1,0 Gew.-%, vorliegen.

[0011] Als sterisch gehinderte Amine kommen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sowohl monomere als auch polymere HALS-Stabilisatoren in Betracht, weiterhin auch Mischungen von polymeren mit monomeren HALS-Stabilisatoren, wie z. B. in EP-A-80 431 und EP-A-632 092 beschrieben.

[0012] Die Verbindungen der Formel (1) können besonders vorteilhaft mit monomeren HALS-Stabilisatoren der Formeln A1 bis A10 gemischt werden.

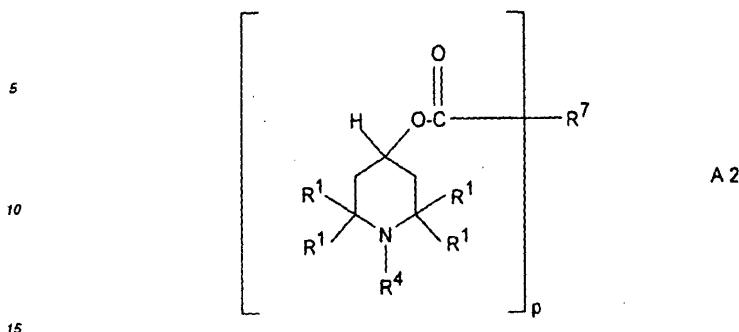
35



worin

50 R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und
R⁴ entweder Wasserstoff oder eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O^{*}, -OH, -NO-, CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C₁-C₃₀-Alkoxygruppe, eine C₅-C₁₂-Cycloalkyloxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₇-C₂₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₃-C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₁₀-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl,

55 R⁶ einen ein oder mehrfach durch Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, oder Acyl substituierten aromatischen Rest,
o 1 oder 2; bedeutet.

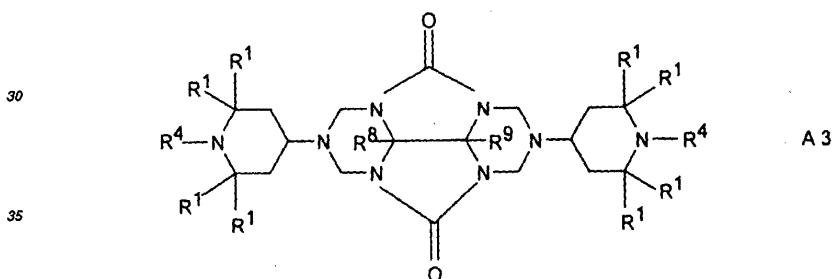


worin

R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
p 1 oder 2; und

für p = 1 R⁷ C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Oxaalkyl, C₂-C₁₈-Thiaalkyl, C₂-C₁₈-Azaalkyl oder C₂-C₈-Alkenyl,
für p = 2 R⁷ C₁-C₂₂-Alkylen, C₂-C₁₈-Oxaalkylen, C₂-C₁₈-Thiaalkylen, C₂-C₁₈-Azaalkylen oder C₂-C₈-Alkenylen, bedeutet.

25



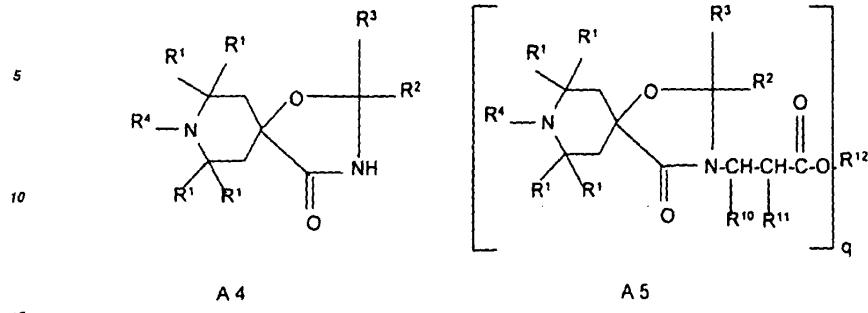
40 worin

R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, -Aryl oder -Carbonsäureester,
R⁸ und R⁹ zusammen eine Tetra- oder Pentamethylgruppe bedeuten.

45

50

55



worin

20 R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
 R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgrösse 5 bis 13 oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

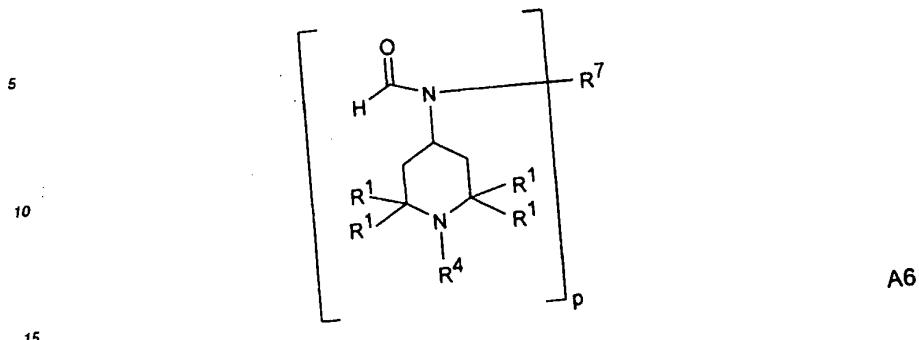


35	R^4 und R^5	unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine $C_1\text{-}C_{22}$ -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O*, -OH, -NO, - CH_2CN , Benzyl, Allyl, eine $C_1\text{-}C_{30}$ -Alkoxygruppe, eine $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyloxygruppe, eine $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine $C_7\text{-}C_{20}$ -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine $C_3\text{-}C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_3\text{-}C_6$ -Alkinylgruppe, eine $C_1\text{-}C_{10}$ -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituiertes $C_7\text{-}C_9$ -Phenylalkyl bedeuten.
40	q	eine Zahl von 1 oder 2,
	R^{10}	Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder Carb- $C_1\text{-}C_{21}$ -Alkoxy,
	R^{11}	Wasserstoff oder Methyl,
	R^{12}	für $q = 1$ Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{21}$ -Alkyl, $C_2\text{-}C_{22}$ -Alkenyl, $C_5\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyl, ein Radikal der Formel

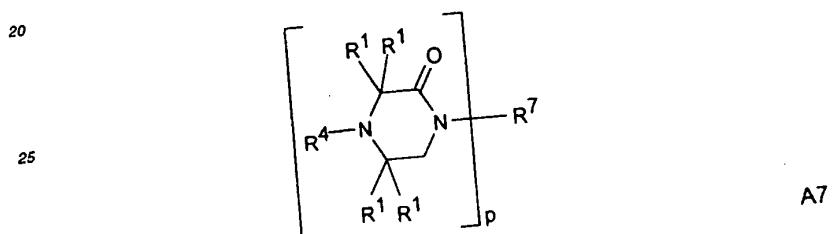


bedeutet, wobei R^1 und R^5 die weiter oben angeführte Bedeutung haben, und

R¹² für q = 2 C₁-C₁₈-Alkylen, C₅-C₉-Cycloalkylen oder Arylen bedeutet.

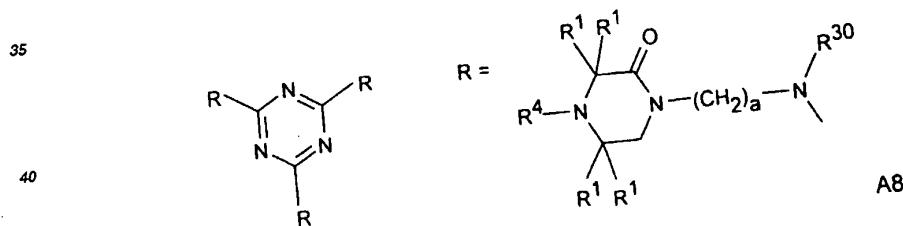


wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen.

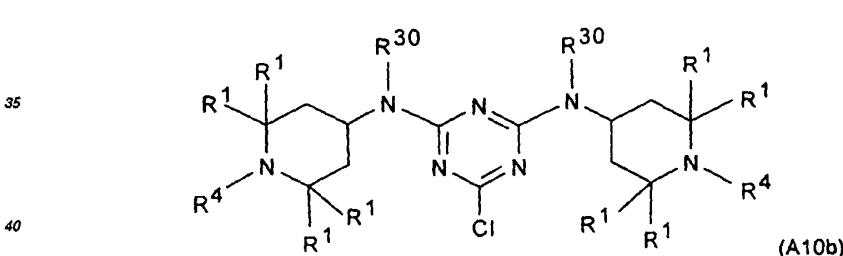
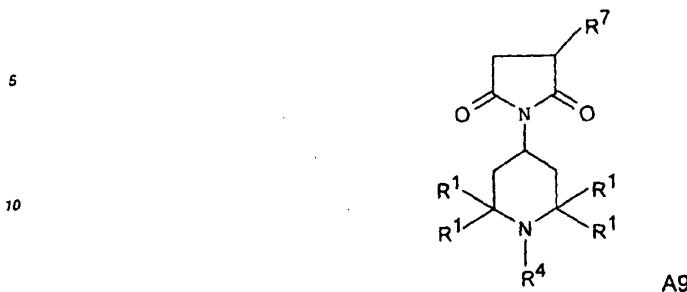


30

wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen.



45 wobei
 R¹, R⁴ die oben genannten Definitionen besitzen,
 R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl, und
 eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet.
 50 a



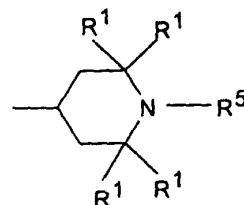
EP 1 078 929 A2

C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₄-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C₁-C₂-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl,

R⁷ ein geradkettiges C₁-C₁₀-Alkylen (für p = 2); C₁-C₁₂-Alkyl (für p = 1),
 R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl, C₇-C₈-Arylalkyl, Aryl- oder Carbonsäureester,
 5 R¹⁰ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder C₁-C₂-Alkoxy,
 R¹¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R¹² für q = 1 Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, ein Radikal der Formel

10

15



20

R¹² für q = 2 C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₆-Cycloalkyl oder Arylen bedeutet,
 R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₈-Phenylalkyl,
 a 1 bis 5,
 o 1 und
 25 p 2 bis 5 bedeutet.

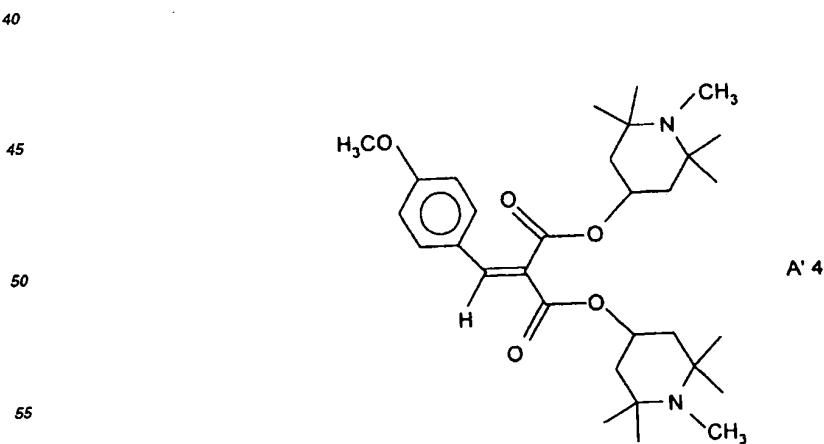
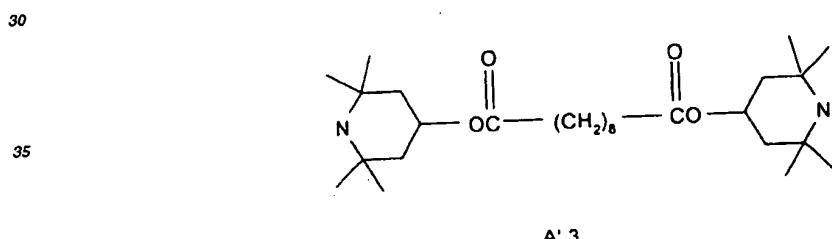
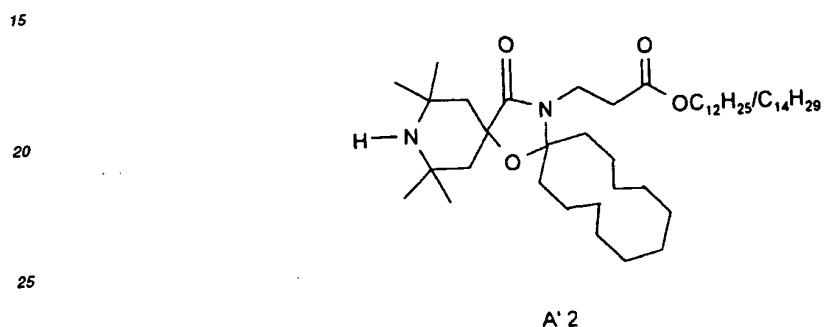
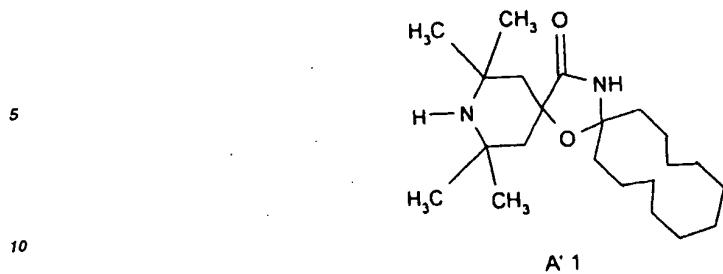
[0015] Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit Verbindungen der Formeln A1 bis A10, worin

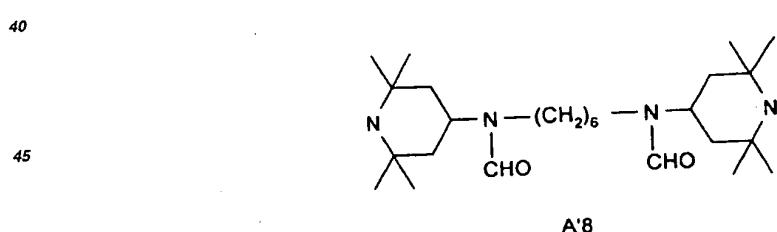
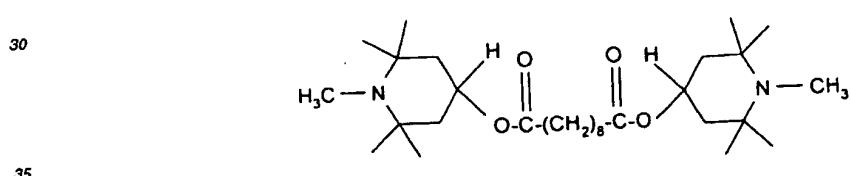
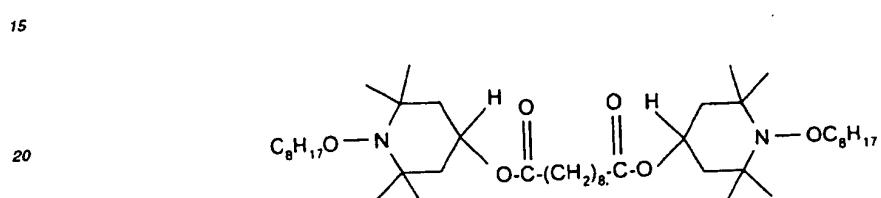
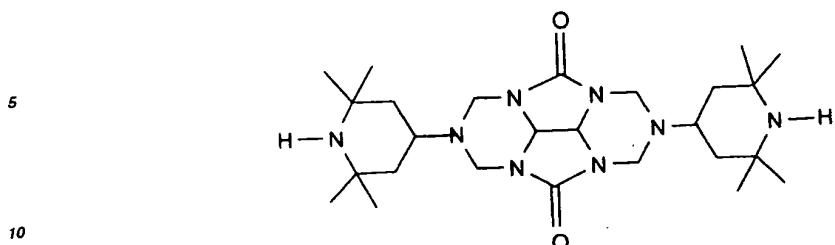
R¹ Methyl,
 30 R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgrösse 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Acetyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy,
 R⁶ p-Methoxyphenyl,
 R⁷ Octamethylen, Hexamethylen oder Ethylen (für p = 2), Dodecyl (für p = 1),
 35 R⁸ und R⁹ Wasserstoff,
 R¹⁰ Wasserstoff,
 R¹¹ Wasserstoff,
 R¹² Dodecamethylen oder Tetradecamethylen,
 R³⁰ Cyclohexyl oder n-Butyl,
 40 a gleich 2,
 o gleich 1,
 p gleich 2 und
 q gleich 1 ist.

45 [0016] Ganz besonders eignen sich die folgenden Verbindungen in Mischung mit Verbindungen der Formel (1)

50

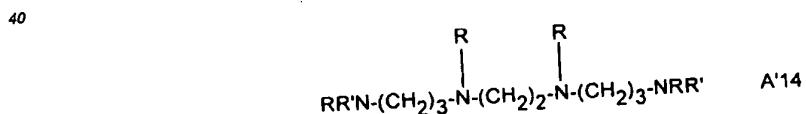
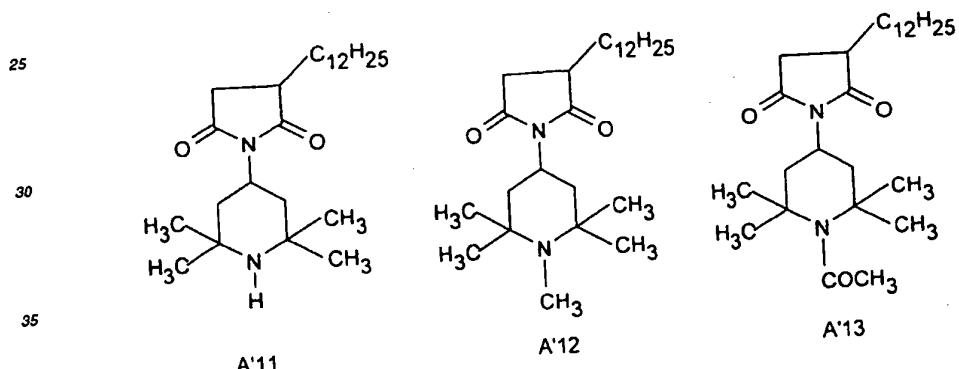
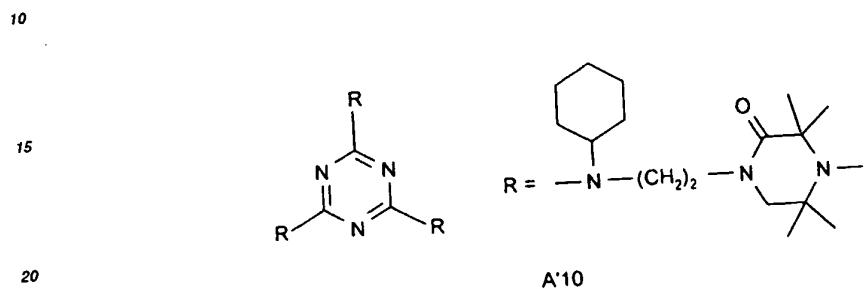
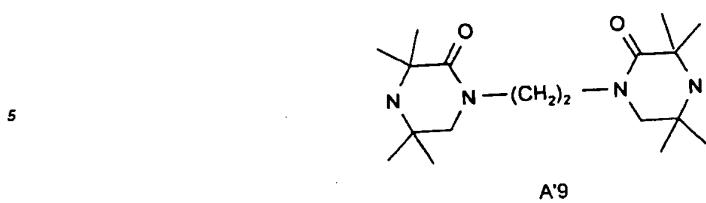
55





50

55

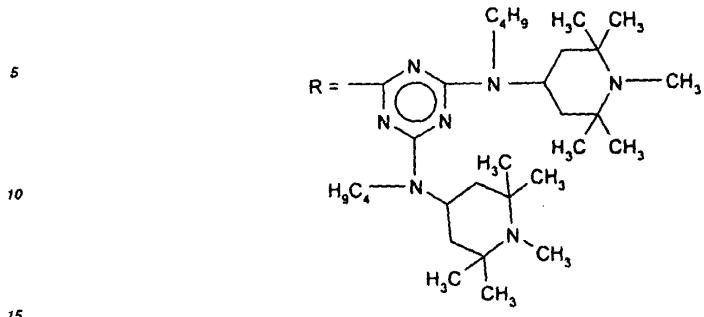


45

wobei

50

55

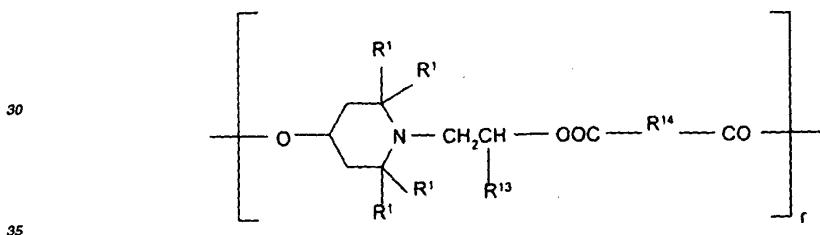


und R=H, CH₃

[0017] In einer besonders geeigneten Ausführungsform der Erfindung verwendet man zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine wie ®Tinuin 770, ®Tinuin 123, ®Hostavin N 20, ®Hostavin N 24, ®Uvinul 4049, ®Sanduvor PR 31, ®Uvinul 4050, ®Good-rite UV 3034 oder ®Good-rite 3150, ®Sanduvor 3055, ®Sanduvor 3056, ®Sanduvor 3058, ®Chimassorb 119 und ®Chimassorb 905.

[0018] Besonders vorteilhafte polymere HALS-Stabilisatoren zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind Verbindungen der Formeln B1 bis B7:

25



B1

40 worin

R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe,

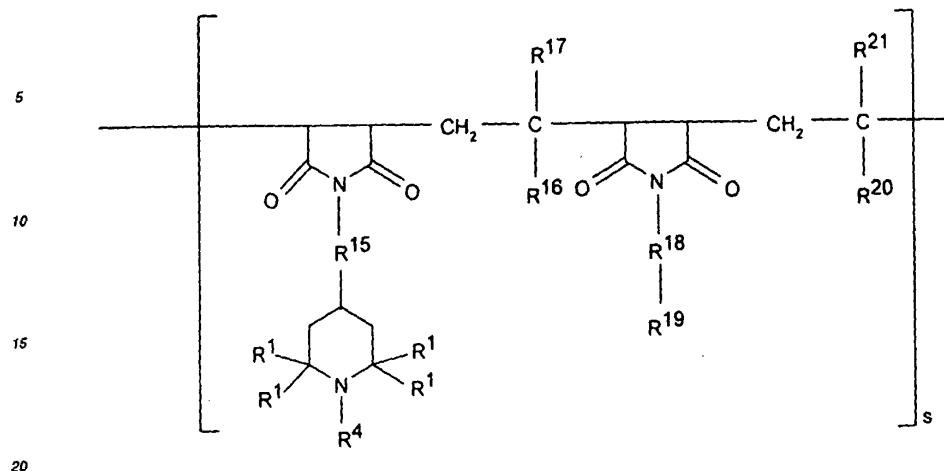
R¹³ Wasserstoff oder Methyl,

R¹⁴ eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen und

45 r eine Zahl von 2 bis 50 bedeutet.

50

55



B2

25 wobei

R¹ und R⁴ die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben,
 R¹⁵ und R¹⁸ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(R²²)-CO- R²³-CO-N(R²⁴)-,
 R²² und R²⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl,
 30 oder eine Gruppe der Formel

30

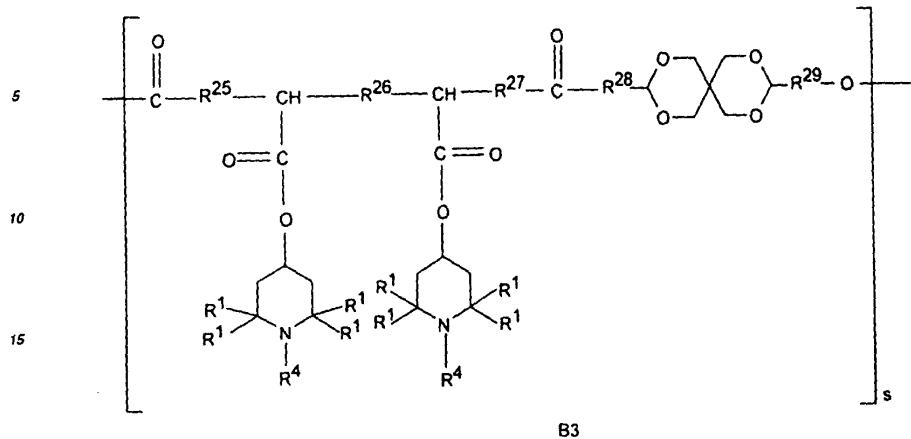


B2a,

R²³
 45 R¹⁶, R¹⁷, R²⁰, R²¹ eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen,
 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, oder eine
 Gruppe der Formel B2a,
 R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe
 der Formel B2a bedeuten und
 S eine Zahl von 1 bis 50 ist.

50

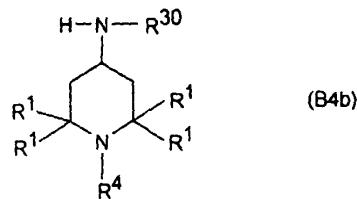
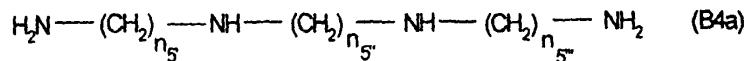
55



wobei

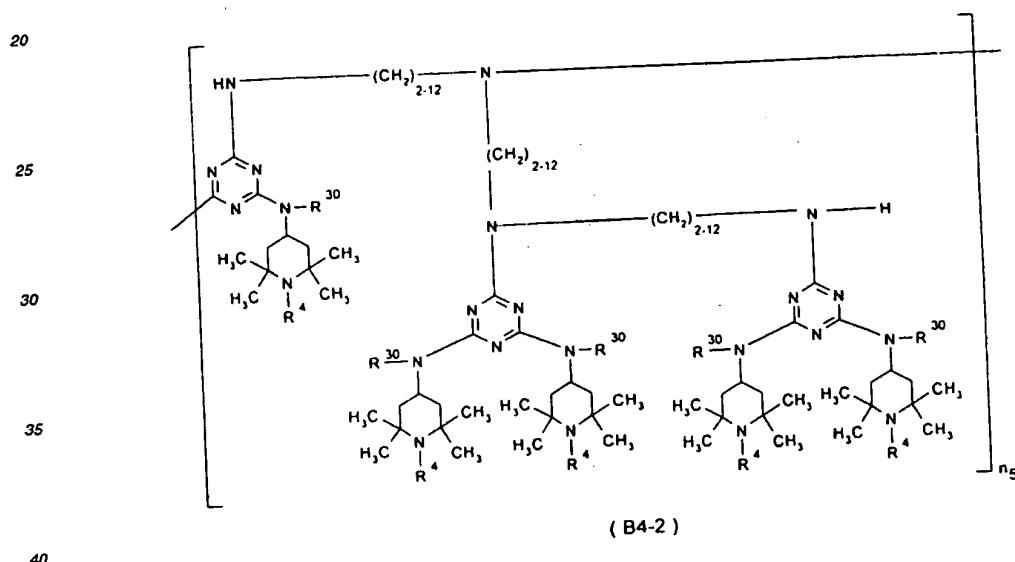
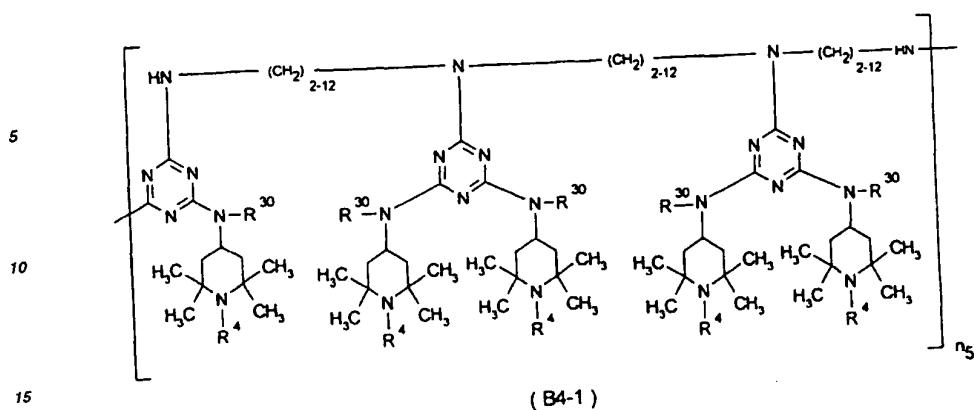
R¹, R⁴ und s
25 R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen sind.

[0019] Ein Produkt B4 erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel B4a mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel B4b,



wobei

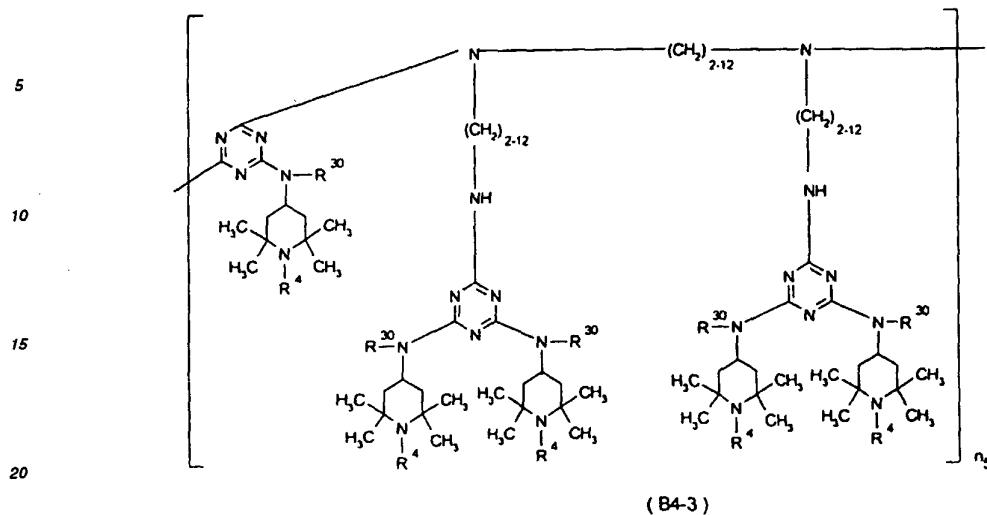
R¹ und R⁴
50 n₅, n_{5''} und n_{5''''}
R³⁰ die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben,
unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 sind,
die oben angegebene Bedeutung hat; wobei B4 eine Verbindung der Formel B4-1, B4-2, B4-3



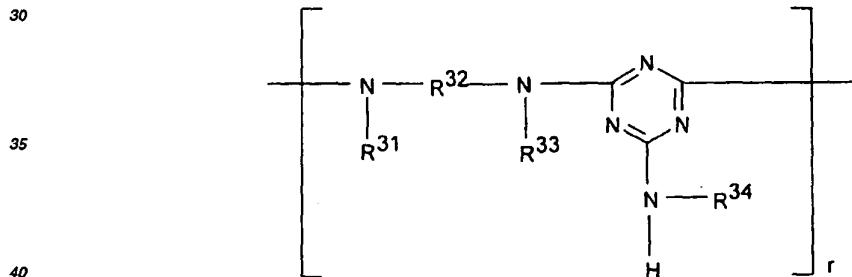
45

50

55



oder ein Gemisch daraus darstellt, worin
 25 n_5 1 bis 20,
 R^4 und R^{30} die oben angegebene Bedeutung haben.

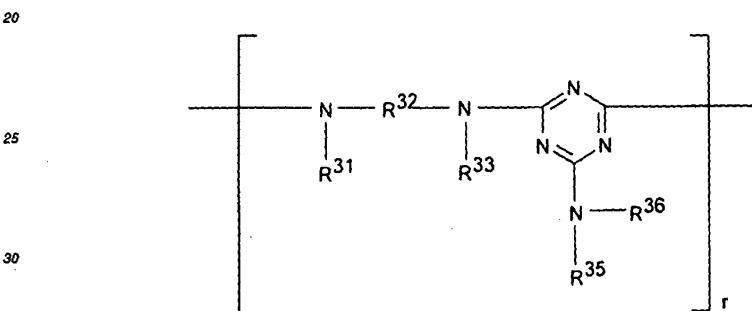


40 B5
 45 wobei
 r R^{31} , R^{33} und R^{34}
 50 die bei Formel B1 angegebene Bedeutung hat,
 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, am Phenylrest durch -OH und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel B5a bedeuten,

55



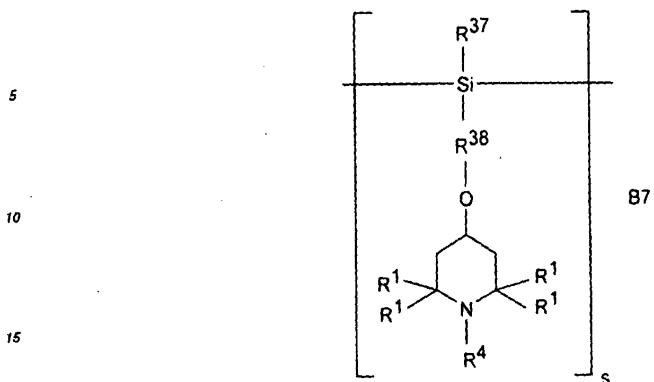
15 R³² wobei R¹ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
C₂-C₁₈-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen oder C₁-C₄-Alkylendi(C₆-C₇-Cycloalkylen) ist,
oder
die Reste R³¹, R³² und R³³ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis
10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und wobei mindestens einer der Reste
R³¹, R³³ und R³⁴ eine Gruppe der Formel B5a darstellt.



worin

40 R³¹, R³², R³³ und r die oben angegebenen Bedeutungen haben,
R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander die Definition von R³⁴ haben kann, oder
R³⁵ und R³⁶ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen
heterozyklischen Ring bilden, wobei dieser zusätzlich zum Stickstoff-Heteroatom noch ein
oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ein Sauerstoffatom, enthalten kann und mindes-
tens einer der Reste R³¹, R³³, R³⁵ und/or R³⁶ eine Gruppe der Formel (B5a) darstellt.

45



20 wobei

R¹ und R⁴ die weiter oben angegebene Bedeutung haben,

s die in Formel B3 angegebenen Bedeutung hat,

R³⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder durch

25 C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl ist, und

R³⁸ C₃-C₁₀-Alkenyl darstellt.

[0020] Die als Komponenten B1 bis B4 beschriebenen Verbindungen sind im wesentlichen bekannt (teilweise im Handel erhältlich) und können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel wie in US 4,233,412, US 4,340,534, US 4,857,595, DD-A-262 439 (Derwent 89-122 983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), DE-A-4 239 437 (Derwent 94-177 274/22), US 4,529,760, US 4,477,615 und Chemical Abstracts - CAS No. 136 504-96-6 beschrieben, hergestellt werden.

[0021] Die Komponente B4 kann in Analogie zu bekannten Verfahren zum Beispiel durch Umsetzung von einem Polyamin der Formel B4a mit Cyanursäurechlorid in einem molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:4 in Gegenwart von wasserfreiem Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat in einem organischen Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan, Toluol, Xylool, Benzol, Dioxan oder tert-Amylalkohol bei einer Temperatur von -20°C bis +10°C, bevorzugt -10°C bis +10°C, insbesondere 0°C bis +10°C, während 2 bis 8 Stunden und anschließender Reaktion des erhaltenen Produktes mit einem 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel B4b hergestellt werden. Das molare Verhältnis von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin zu eingesetztem Polyamin der Formel B4a beträgt beispielsweise 4:1 bis 8:1. Die Menge an 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin kann auf einmal oder in mehreren Portionen im Abstand von einigen Stunden zugegeben werden.

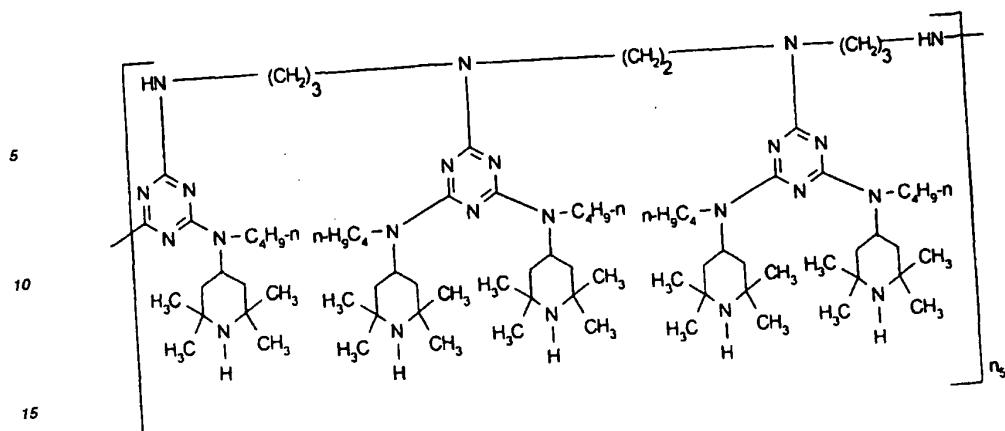
[0022] Bevorzugt beträgt das Verhältnis Polyamin der Formel B4a: Cyanursäurechlorid: 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel B4b 1:3:5 bis 1:3:6.

[0023] Allgemein kann die Komponente B4 zum Beispiel durch eine Verbindung der Formel B4-1, B4-2 oder B4-3 wiedergegeben werden. Sie kann auch als Gemisch dieser drei Verbindungen vorliegen.

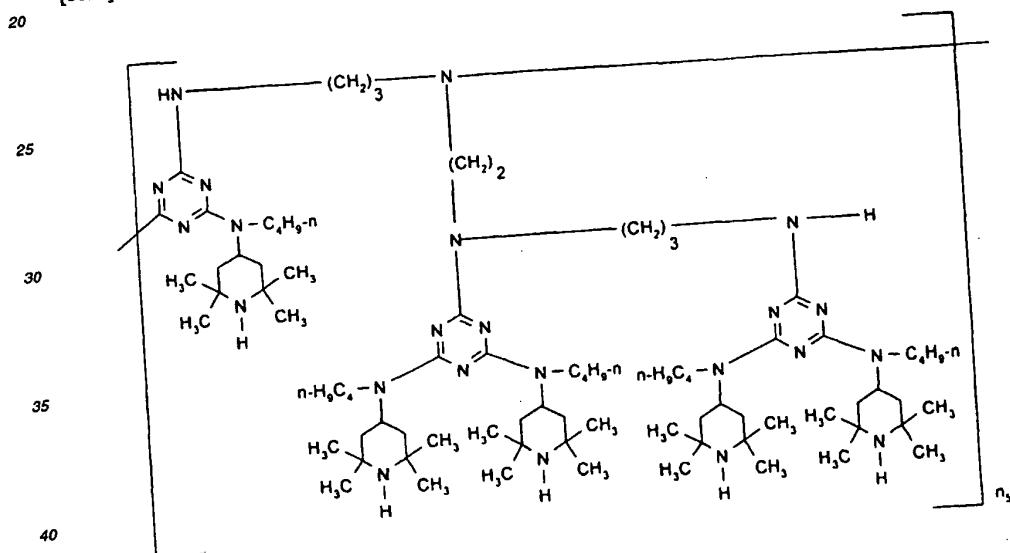
[0024] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-1 ist

50

55



[0025] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-2 ist

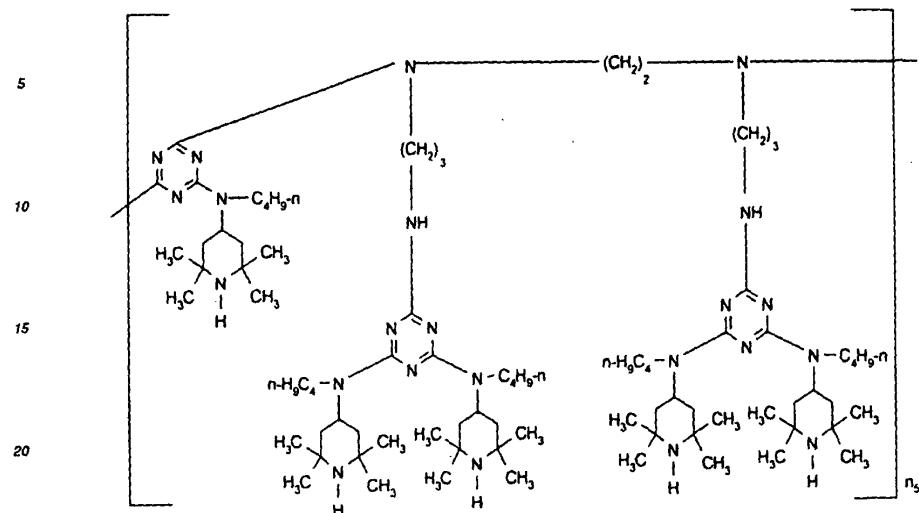


[0026] Eine bevorzugte Bedeutung der Formel B4-3 ist

45

50

55



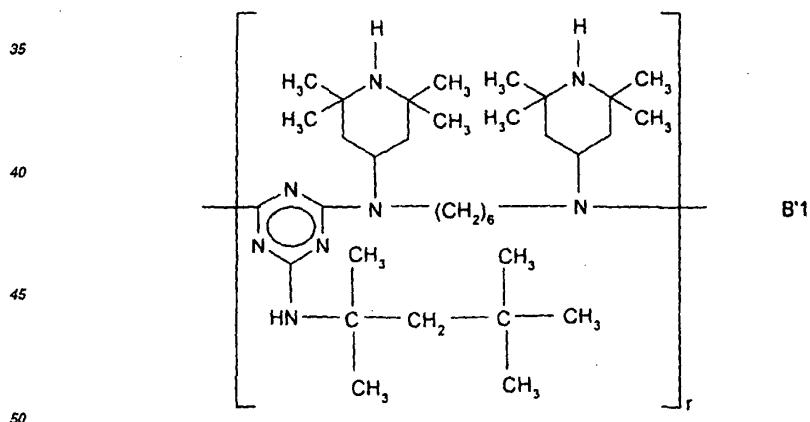
25 [0027] Bevorzugt sind zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) Verbindungen der Formeln B1 bis B7, worin

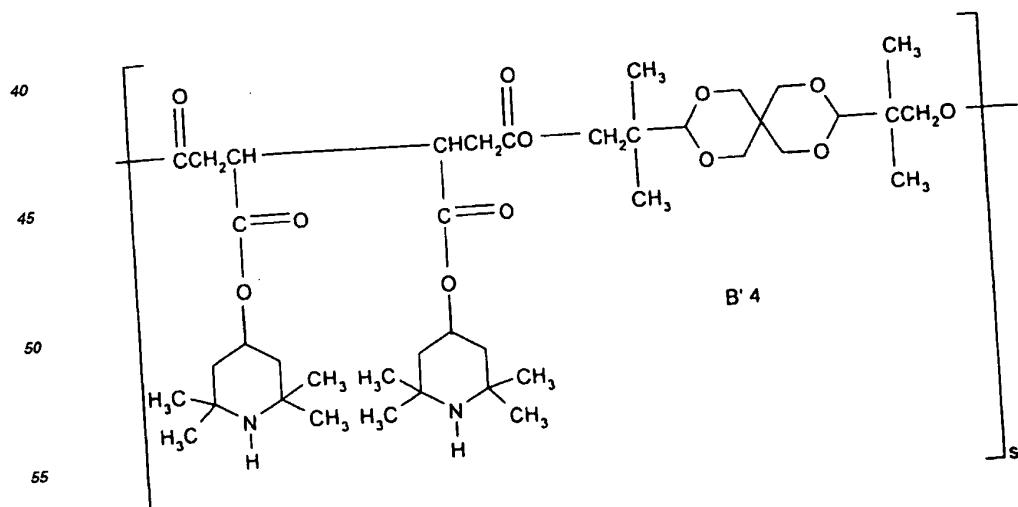
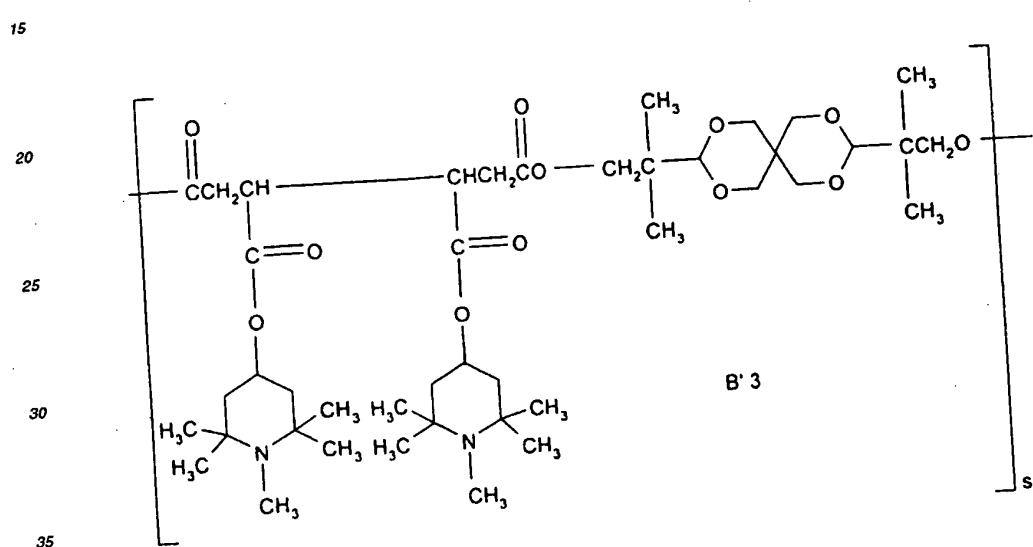
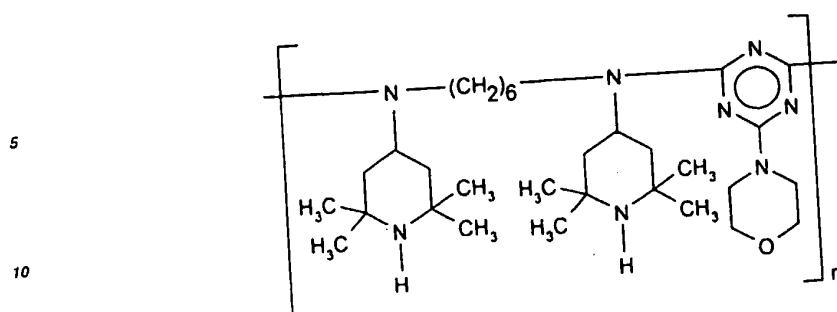
R ¹	Wasserstoff oder eine C ₁ -C ₄ -Alkylgruppe,
R ² und R ³	unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C ₁ -C ₈ -Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgrösse 6 bis 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C ₁ -C ₅ -Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O*, -OH, -NO, -CH ₂ CN, Benzyl, Allyl, eine C ₁ -C ₁₀ -Alkoxygruppe, eine C ₅ -C ₆ -Cycloalkyloxygruppe, eine C ₆ -C ₇ -Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C ₇ -C ₁₀ -Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C ₃ -C ₆ -Alkenylgruppe, eine C ₃ -C ₆ -Alkinylgruppe, eine C ₁ -C ₄ -Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C ₁ -C ₂ -Alkyl substituiertes C ₇ -C ₉ -Phenylalkyl bedeuten,
R ¹³	Wasserstoff oder Methyl,
R ¹⁴	C ₁ -C ₅ -Alkylen,
R ¹⁷ , R ²¹	Wasserstoff oder C ₁ -C ₄ -Alkyl,
R ¹⁵ , R ¹⁸	eine direkte Bindung,
R ¹⁶ , R ²⁰	C ₁ -C ₂₅ -Alkyl, Phenyl,
R ¹⁹	Wasserstoff, C ₁ -C ₁₂ -Alkyl oder eine Gruppe der Formel B2a
R ²⁵ , R ²⁶ , R ²⁷ , R ²⁸ und R ²⁹	unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C ₁ -C ₅ -Alkylen,
R ³⁰	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₅ -C ₆ -Cycloalkyl, Phenyl,
R ³¹ , R ³³ und R ³⁴	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₅ -C ₆ -Cycloalkyl oder eine Gruppe der Formel B5a bedeutet,
R ³²	C ₂ -C ₁₀ -Alkylen, C ₅ -C ₆ -Cycloalkylen,
R ³⁵ und R ³⁶	unabhängig voneinander die Definition von R ³⁴ , oder R ³⁵ und R ³⁶ zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen 5 bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wobei dieser noch ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ein O-Atom enthalten kann und mindestens einer der Reste R ³¹ , R ³³ , R ³⁵ und/oder R ³⁶ eine Gruppe der Formel B5a darstellt,
R ³⁷	C ₁ -C ₅ -Alkyl, C ₅ -C ₆ -Cycloalkyl oder Phenyl,
R ³⁸	C ₃ -C ₆ -Alkylen und
n ₅ , n ₅ *, n ₅ **	2 bis 4 bedeuten.

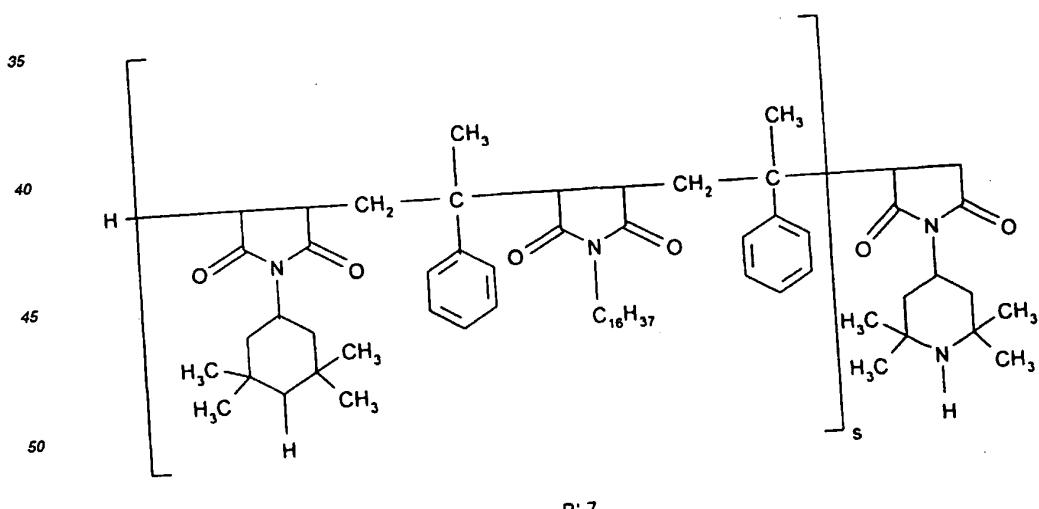
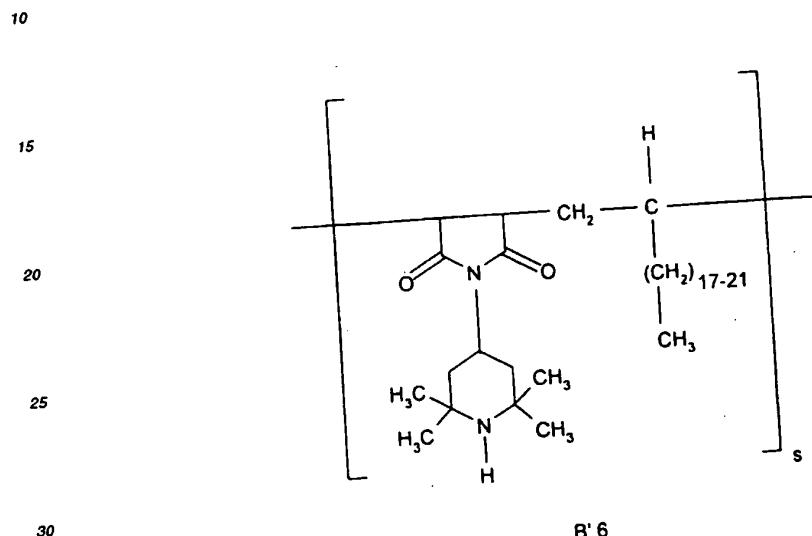
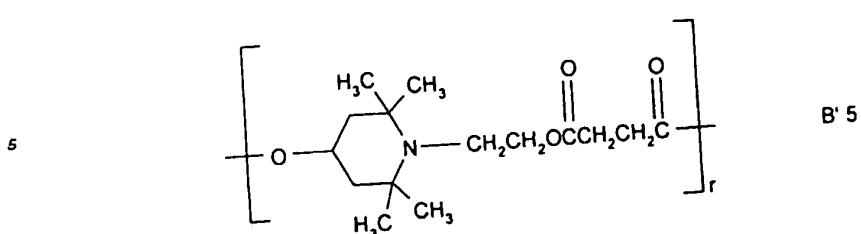
[0028] Ganz besonders bevorzugt zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind Verbindungen der Formeln

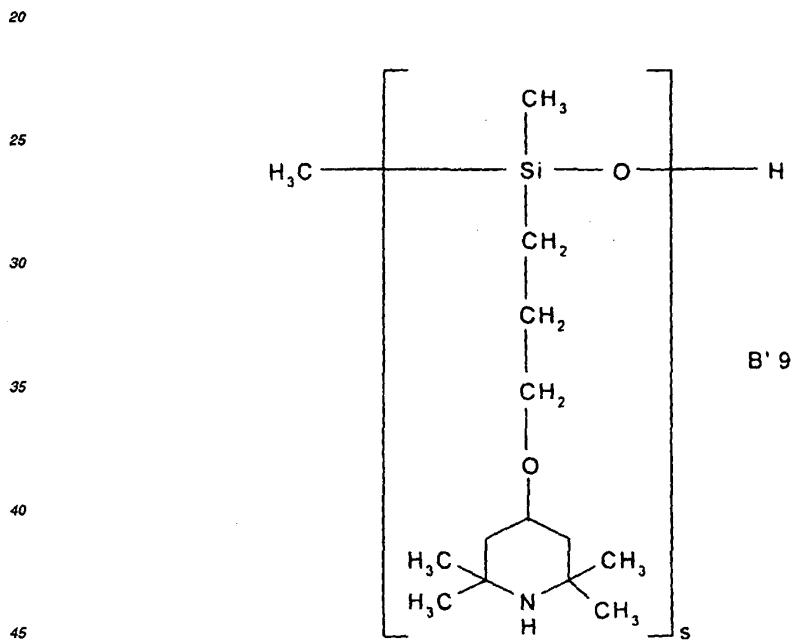
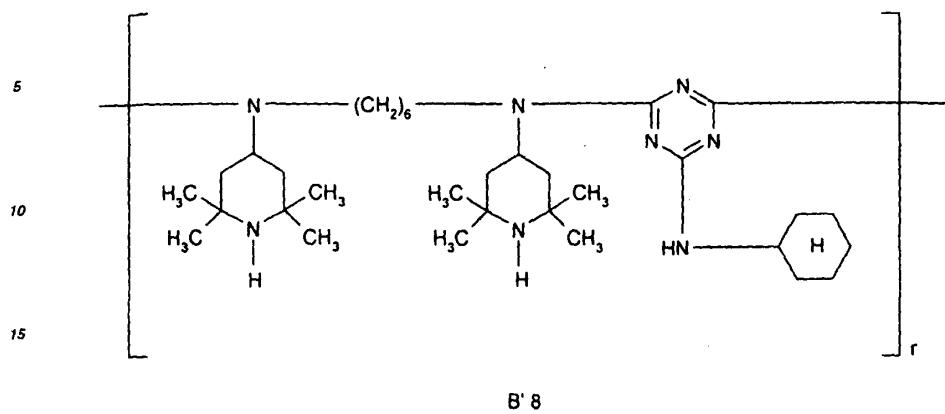
B1 bis B7, worin

	R ¹	Methyl,
5	R ² und R ³	zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgrösse 12, oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),
	R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Octyloxy oder Cyclohexyloxy,
	R ¹³	Wasserstoff,
	R ¹⁴	Ethylen,
10	R ¹⁷ , R ²¹	Wasserstoff oder Methyl,
	R ¹⁵ , R ¹⁸	eine direkte Bindung,
	R ¹⁶ , R ²⁰	C ₁ -C ₂₅ -Alkyl, Phenyl,
	R ¹⁹	Hexadecyl oder eine Gruppe der Formel B2a,
	R ²⁵ , R ²⁷	Methylen,
15	R ²⁶	eine direkte Bindung,
	R ²⁸	2,2-Dimethylethylen,
	R ²⁹	1,1-Dimethylethylen,
	R ³⁰	n-Butyl,
	R ³¹ , R ³³ und R ³⁴	unabhängig voneinander Isooctyl, Cyclohexyl oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R ³¹ , R ³³ und R ³⁴ 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten muss,
20	R ³²	Hexamethylen,
	R ³⁵ und R ³⁶	unabhängig voneinander die Definition von R ³⁴ , oder R ³⁵ und R ³⁶ zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wobei dieser noch ein Sauerstoffatom enthält und folglich Morphin ist, wobei mindestens einer der Reste R ³¹ ,
25		R ³³ , R ³⁵ und/oder R ³⁶ einen Rest 2,2,6,6-Tetramethylpiperid-4-yl bedeuten muss,
	R ³⁷	Methyl,
	R ³⁸	Trimethylen,
	n ₆ , n ₅ , n _{5'}	2 bis 4 bedeuten.
30	[0029]	Ganz besonders bevorzugt handelt es sich zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) bei den polymeren HALS-Verbindungen um die folgenden Substanzen:

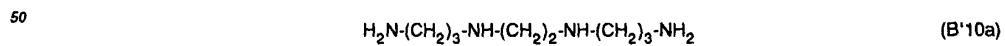






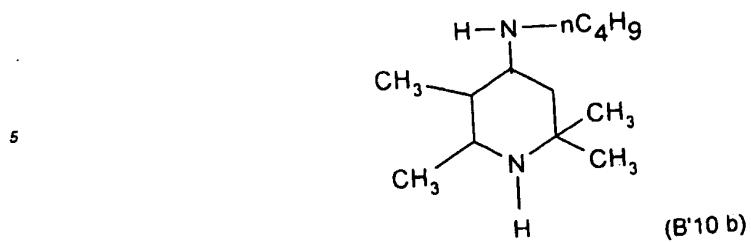


ein Produkt B'10 erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel B'10a:

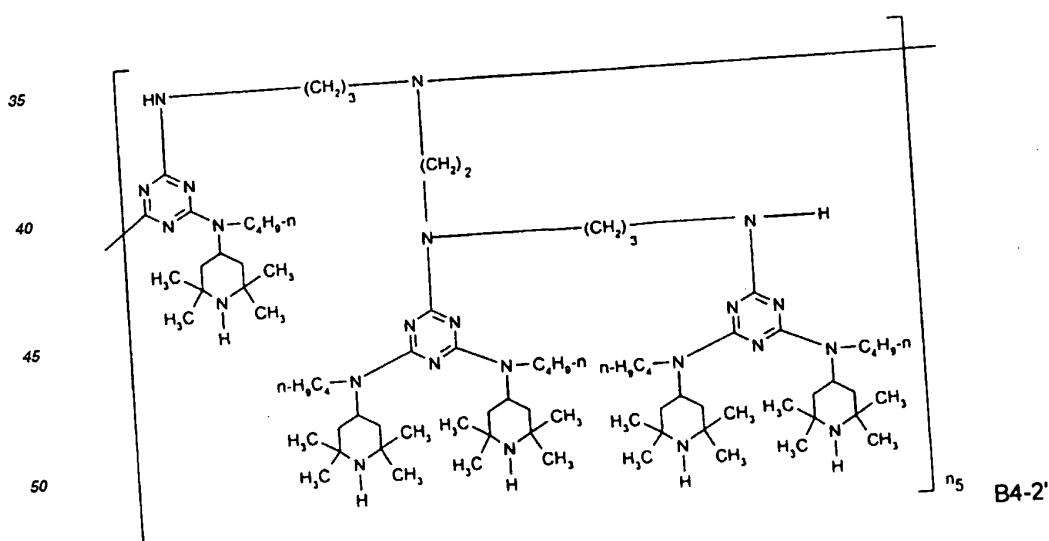
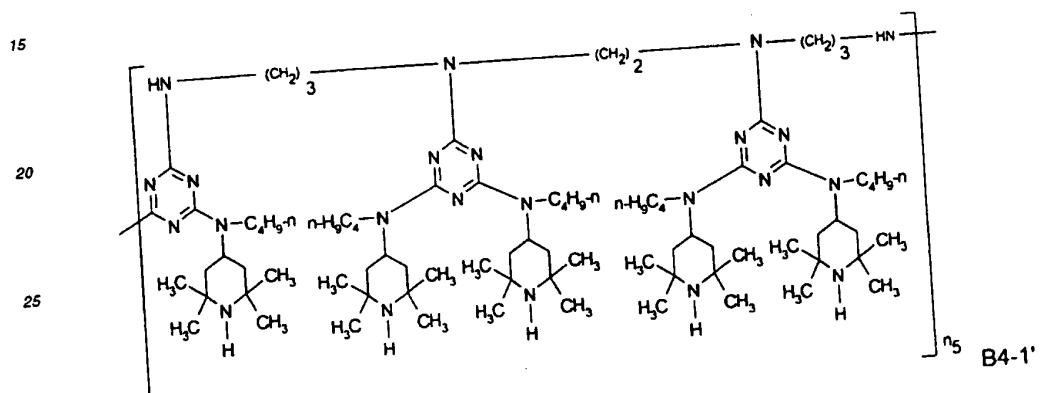


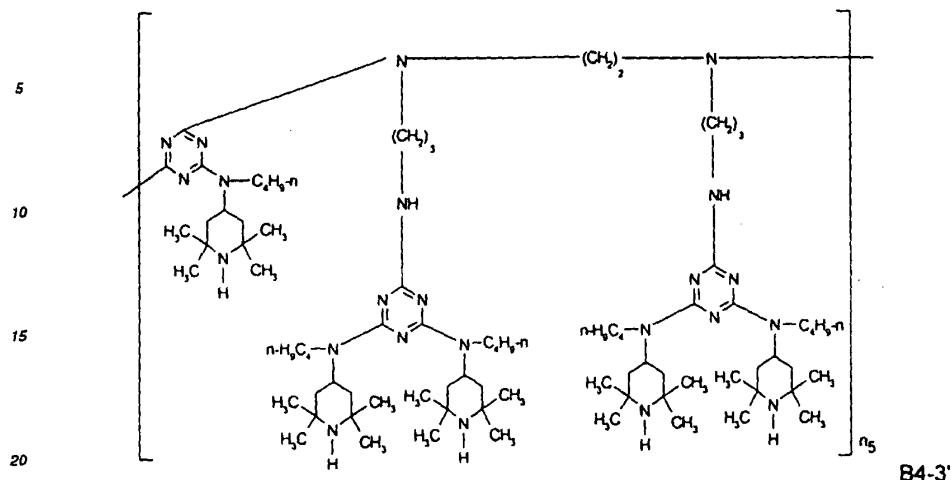
mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel (B'10b)

55



wobei B'10 eine Verbindung der Formel B4-1', B4-2', B4-3'



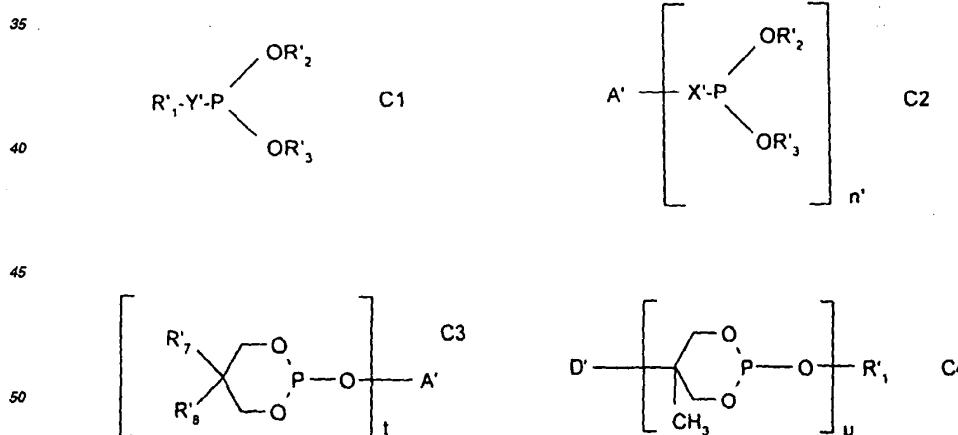


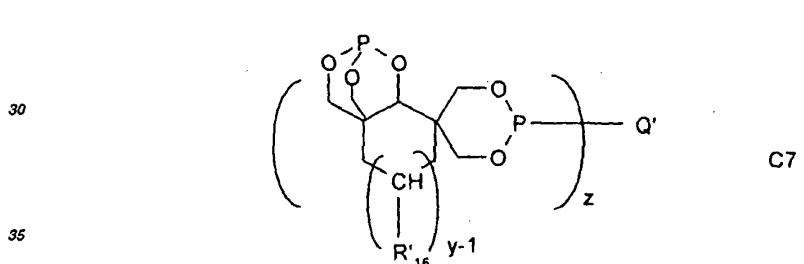
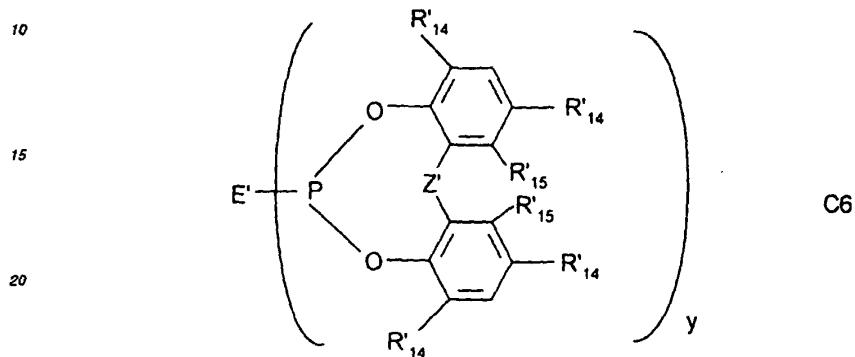
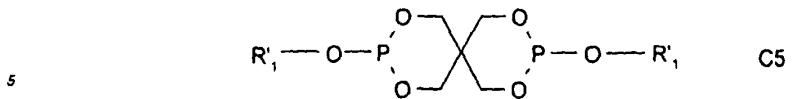
oder ein Gemisch daraus bedeutet, wobei n_5 1 bis 20 bedeutet.

[0030] Besonders bevorzugt zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind @Chimassorb 944, @Tinuvin 622, @Dastib 1082, @Uvasorb HA 88, @Uvinil 5050, @Lowilite 62, @Uvasil 299, @Cyasorb 3346, @MARK LA 63, @MARK LA 68 oder @Luchem B 18.

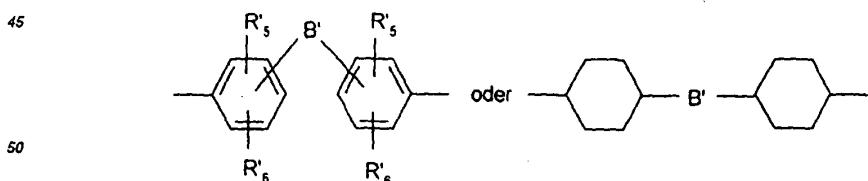
[0031] Geeignet zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind auch Kombinationen polymerer HALS-Stabilisatoren, wie z. B. beschrieben in EP-A-252 877, EP-A-709 426, Research Disclosure Jan. 1993, Nr. 34 549 und EP-A-723 990.

[0032] Als Organophosphite bzw. Organophosphonite eignen sich zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) Verbindungen der Formeln C1 bis C7:





40 worin die Indices ganzzahlig sind und n' für 2, 3 oder 4; u für 1 oder 2; t für 2 oder 3; y für 1, 2 oder 3; und z für 1 bis 6 steht; A' , wenn n' 2 ist, Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR'₄- unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; ein Rest einer der Formeln



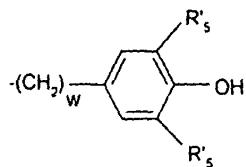
oder Phenylen ist;

55 A' wenn n' 3 ist, ein Rest der Formel $-C_2H_{2n-1}$ ist;
 A' wenn n' 4 ist, den Rest der Formel $C(CH_3)_2$ - bedeutet;
 A" die Bedeutung von A', wenn n' 2 ist, hat:

EP 1 078 929 A2

	B'	einen Rest der Formel -CH ₂ -; -CHR' ₄ -; -CR'R' ₄ -; -S- oder eine direkte Bindung darstellt; oder C ₅ -C ₇ -Cycloalkylen; oder mit 1 bis 4 C ₁ -C ₄ -Alkyresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituierte Cyclohexylen bedeutet,
5	D' E'	wenn u 1 ist, Methyl und, wenn u 2 ist, -CH ₂ OCH ₂ - bedeutet; wenn y 1 ist, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, ein Rest der Formel -OR', oder Halogen ist;
10	E' E' Q'	wenn y 2 ist, ein Rest der Formel -O-A*-O- ist; wenn y 3 ist, ein Rest der Formel R' ₄ C(CH ₂ O) ₃ - oder N(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ ist; für den Rest eines mindestens z-wertigen Alkohols oder Phenols steht, wobei dieser über das (die) alkoholische(n) bzw. phenolische(n) O-Atom(e) an das (die) P-Atom(e) gebunden ist;
	R' ₁ , R' ₂ und R' ₃	unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; mit Halogen, -COOR' ₄ , -CN oder -CONR' ₄ R' ₄ ' substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR' ₄ - unterbrochenes Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl; Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; Phenyl oder Naphthyl; mit Halogen, 1 bis 3 Alkyresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit Phenyl-C ₁ -C ₄ -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder ein Rest der Formel
15		

20



25

30 R'4

sind, worin w eine ganze Zahl aus dem Bereich 3 bis 6 bedeutet; beziehungsweise die Reste R'₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

R'₅ und R'₆

unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen sind;

35 R'₇ und R'₈

im Fall t = 2 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen einen 2,3-Dehydro-pentamethylenrest darstellen; und

R'₇ und R'₈

im Fall t = 3, Methyl bedeuten; unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl sind;

40 die Substituenten R'₁₅

unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl; und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt und im Fall, dass mehrere Reste R'₁₅ vorhanden sind, die Reste R'₁₅ gleich oder verschieden sind;

R'₁₆

jeweils eine direkte Bindung oder -O- darstellen; und

X' und Y'

eine direkte Bindung; -CH₂-; -C(R'₁₆)₂- oder -S- ist.

45

[0033] Besonders bevorzugt zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind Phosphite oder Phosphonite der Formeln C1, C2, C5 oder C6, worin

n'

für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 oder 2 steht;

50 A'

Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; p-Phenylene oder p-Biphenylen ist;

E'

im Fall y = 1 C₁-C₁₈-Alkyl, -OR₁ oder Fluor; und im Fall y = 2 p-Biphenylen ist;

R'₁, R'₂ und R'₃

unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl-C₁-C₄-Alkyl; Cyclohexyl; Phenyl; mit 1 bis 3 Alkyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;

55 die Substituenten R'₁₄

unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen sind;

R'₁₅

Wasserstoff oder Methyl ist;

X'

eine direkte Bindung;

Y'

-O-; und

5 Z' eine direkte Bindung oder -CH(R'₁₆)- ist.

[0034] Ganz besonders bevorzugt zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) sind Phosphite oder Phosphonite einer der Formeln C1, C2, C5 oder C6 worin

6 n' für die Zahl 2 und y für die Zahl 1 steht;
 A' p-Biphenylen ist;
 E' C₁-C₁₈-Alkoxy ist;
 10 R'₁, R'₂ und R'₃ unabhängig voneinander mit 2 oder 3 Alkyresten mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl bedeutet;
 die Substituenten R'₁₄ unabhängig voneinander Methyl oder tert.-Butyl sind;
 15 R'₁₅ Wasserstoff ist;
 X' eine direkte Bindung;
 Y' -O- und
 Z' eine direkte Bindung, -CH₂- oder -CH(CH₃)- ist.

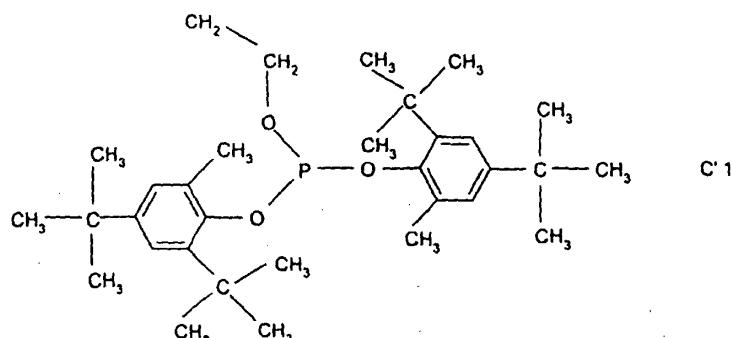
[0035] Im Speziellen sind zur Mischung mit Verbindungen der Formel (1) die konkreten Phosphorverbindungen der Formeln C'1 bis C'12 zu nennen:

20

25

30

35

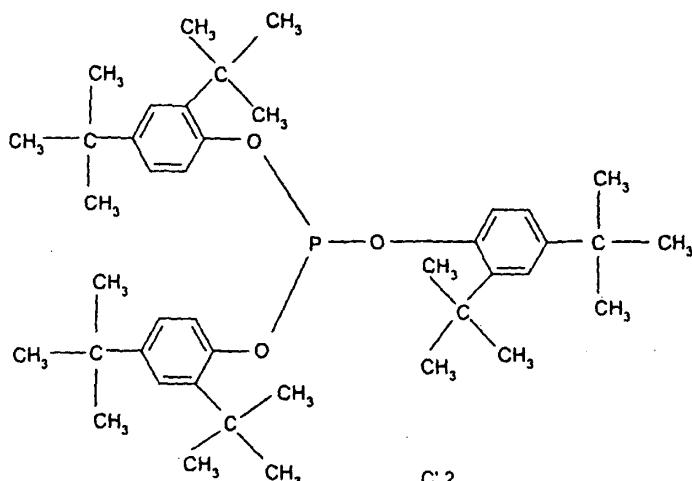


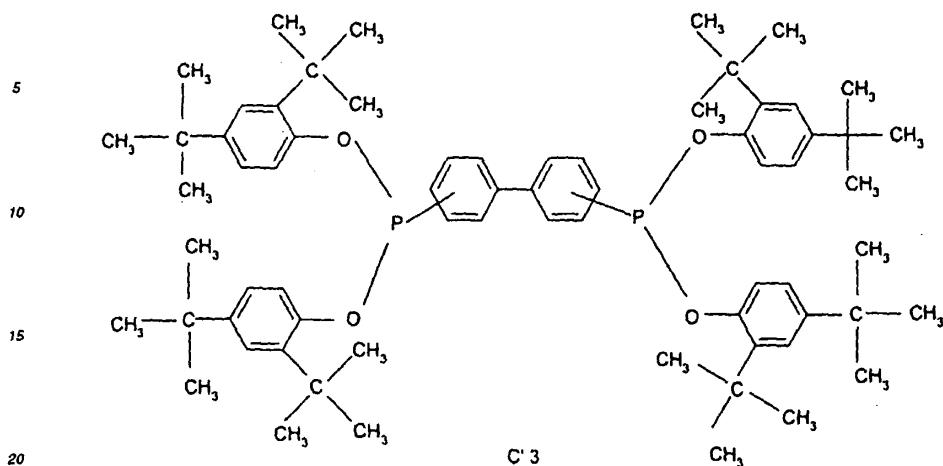
40

45

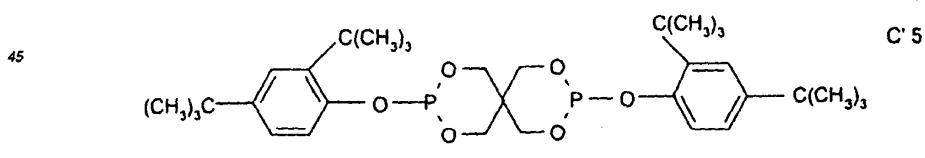
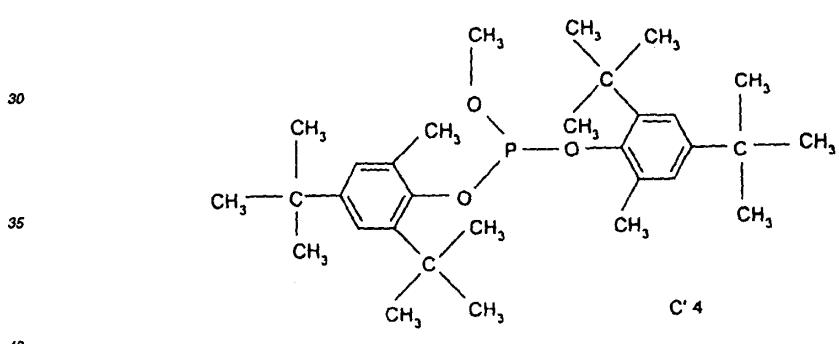
50

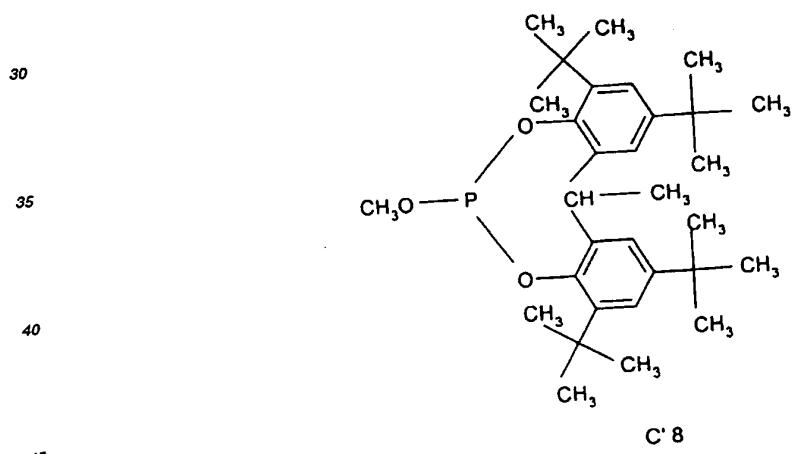
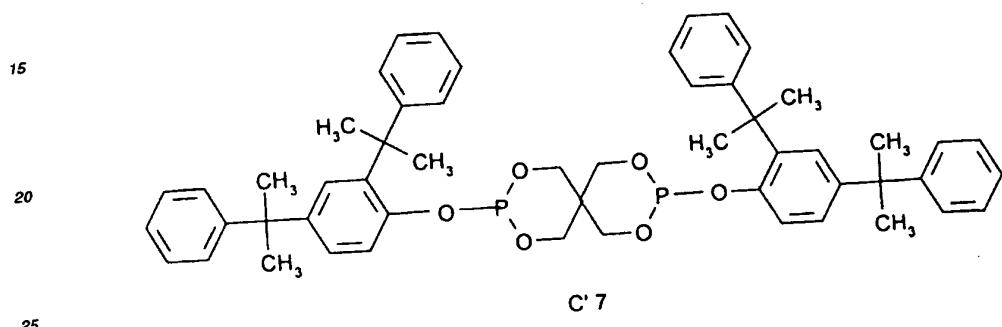
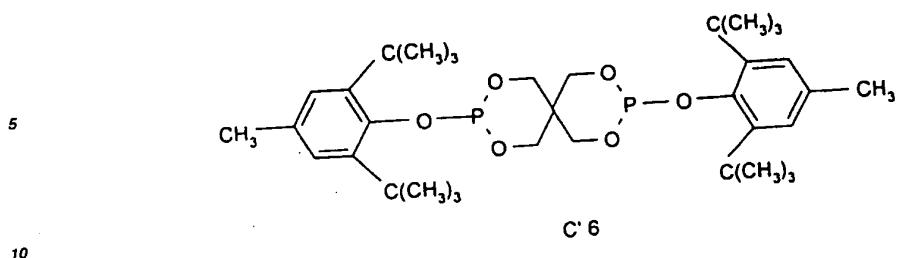
55





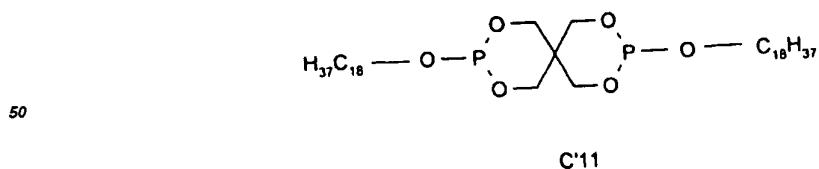
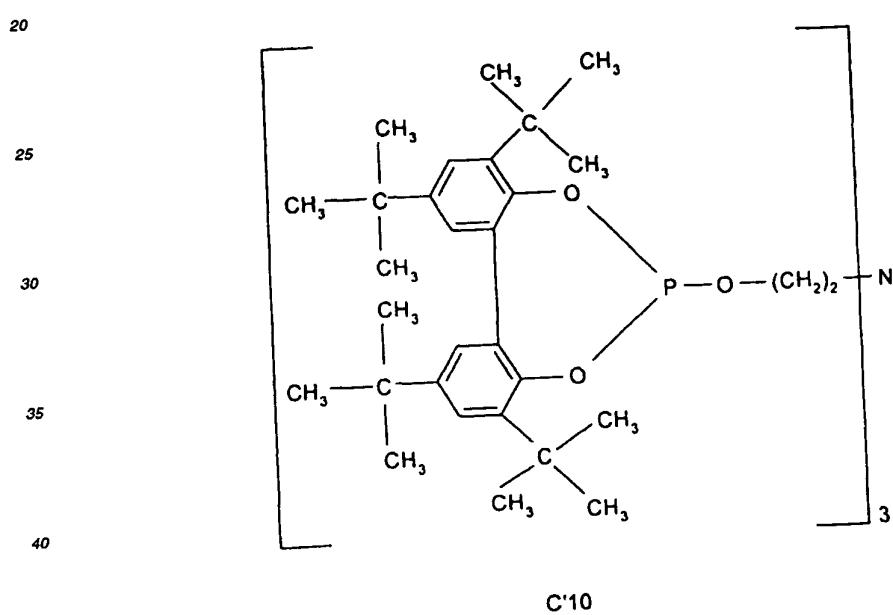
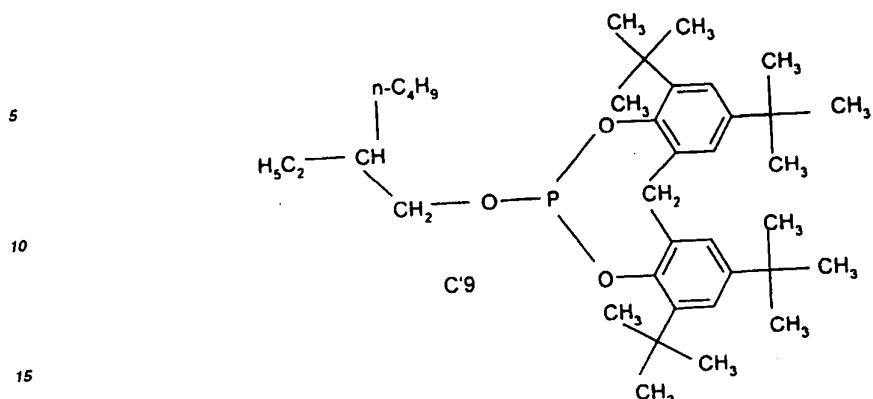
In der Formel C'3 befinden sich die beiden Phosphor-Substituenten hauptsächlich in 4- bzw. 4'-Stellung des Biphenylgrundgerüsts

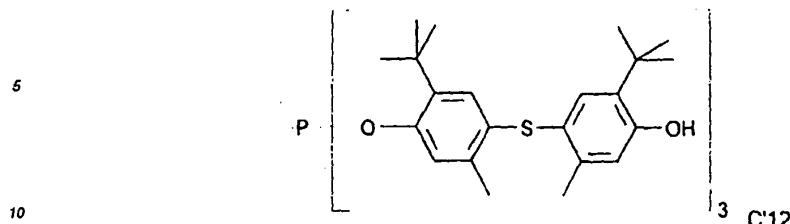




50

55





[0036] Die genannten Phosphite und Phosphonite sind bekannte Verbindungen, sie sind zum Teil kommerziell erhältlich.

[0037] Bei folgenden Stabilisatormischungen handelt es sich um besonders geeignete Ausführungsformen der Erfindung:

- Verbindung (1) und ®Irgafos 38,
- Verbindung (1) und ®Irgafos 12,
- 20 Verbindung (1) und ®Hostanox PAR 24,
- Verbindung (1) und ®Hostanox OSP 1,
- Verbindung (1) und ®Irgafos P-EPQ,
- Verbindung (1) und ®Ultranox 626,
- Verbindung (1) und ®Ultranox 618,
- 25 Verbindung (1) und ®Mark PEP-36 (von Asahi Denka),
- Verbindung (1) und ®Mark HP10 (von Asahi Denka),
- Verbindung (1) und ®Doverphos 9228

[0038] Die Kombination von Verbindungen (1) mit Phosphiten und Phosphoniten eignet sich auch in hervorragender Weise in dem Sinne, dass das Phosphit bzw. Phosphonit die Wirkung der Verbindungen (1) bei der Stabilisierung von organischen Material in einer synergistischen Art und Weise unterstützt. Synergistische Effekte dieser Art sind in EP-A-359 276 und EP-A-567 117 beschrieben. Besonders geeignet sind Mischungen der Verbindungen (1) mit Phosphiten bzw. Phosphoniten der Formeln C'1 bis C'12.

[0039] Die Verbindungen (1) eignen sich auch in hervorragender Weise, mit Phosphit bzw. Phosphonit, und/oder einem sterisch gehinderten Phenol und/oder einem Säurefänger kombiniert zu werden. Besonders geeignet ist die Kombination der Verbindungen (1) in Mischungen mit Phosphit bzw. Phosphonit, Phenol und Säurefänger, in einer Art und Weise, wie sie DE-A-19 537 140 beschreibt.

[0040] Die Verbindungen (1) sowie die vorstehend beschriebenen Gemische eignen sich auch mit anderen Stabilisatoren, insbesondere mit Lichtschutzmitteln, wie z. B. aus der Klasse der UV-Absorber (2-Hydroxybenzophenone oder 2-Hydroxyphenyl-benztriazole, Zimtsäuredervate, Oxanilide und Triazin-Derivate) und/oder Nickel-Quencher, in einer synergistischen Art und Weise kombiniert zu werden.

[0041] Bei den vorstehend beschriebenen Gemischen kann der Anteil an Verbindungen der Formel (1) zwischen 1 und 99 Gew.-% liegen.

[0042] Die Verbindungen (1) eignen sich auch zum Einsatz in Kombination mit Zeolithen oder Hydrotalciten, wie z. B. ®DHT4A analog EP-A-429 731.

[0043] Die Verbindungen (1) sowie die vorstehend beschriebenen Mischungen können auch mit einem oder mehreren N,N-dialkylsubstituierten Hydroxylaminen kombiniert werden, vorzugsweise mit N,N-Dioctadecylhydroxylamin.

[0044] Weiterhin können die Verbindungen (1) mit einem oder mehreren basischen oder sonstigen saurebindenden Costabilisatoren aus der Gruppe der Metallcarboxylate, -oxide, -hydroxide, -carbonate, und/oder Zeolithe, und/oder Hydrotalcite, kombiniert werden.

[0045] Bevorzugte Costabilisatoren sind Calciumstearat, und/oder Magnesiumstearat, und/oder Magnesiumoxid, und/oder Zinkoxid und/oder carbonathaltiges Zinkoxid und/oder Hydrotalcite sowie Metallsalze anderer organischer Säuren wie z.B. Calciumlactat.

[0046] Besonders bevorzugte Costabilisatoren sind ®Zinkoxid aktiv, ®Zinkoxid transparent und/oder eines der Hydrotalcite ®DHT 4A, ®DHT4 A2, ®Kyowaad 200, ®Kyowaad 300, ®Kyowaad 400, ®Kyowaad 500, ®Kyowaad 600, ®Kyowaad 700, ®Kyowaad 1000, ®Kyowaad 2000.

[0047] Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls in Kombinationen mit anderen Stabilisatoren, zur Stabilisierung von organischen Materialien, insbesonders polymeren organischen Materialien, ganz

besonders von synthetischen polymeren organischen Materialien (Kunststoffen) eingesetzt. Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls in Kombinationen mit anderen Stabilisatoren, werden erfahrungsgemäss während deren Herstellung und Verarbeitung bzw. während deren Langzeitgebrauch verwendet, insbesonders, wenn das stabilisierte Material dem Einfluss von Strahlung, Licht oder Wärme in besonderem Masse ausgesetzt ist.

5 Beispiele für derartige Kunststoffe sind:

[0048]

- 10 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopropen oder Polybutadien sowie Polymerate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann); z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).
- 15 Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:
 - 20 a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur)
 - b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyne, Metallhydride, Metall-alkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylather-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
 - 25
 - 30
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polyethylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE) untereinander.
- 35 3. Copolymeren von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Polypropylen-Copolymeren, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymeren, Propylen-Isobutylene-Copolymeren, Ethylen-Buten-1-Copolymeren, Ethylen-Hexen-Copolymeren, Ethylen-Methylpenten-Copolymeren, Ethylen-Hepten-Copolymeren, Ethylen-Octen-Copolymeren, Propylen-Butadien-Copolymeren, Isobutylene-Isopren-Copolymeren, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymeren, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und deren Copolymeren mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylenborbornen; ferner Mischungen solcher Copolymeren untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Polypropylen-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Acrylicsäure-Copolymeren und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymeren und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
- 40
- 45
- 50 4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
- 55 5. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
6. Copolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren;

sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butyl-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Ppropfopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylenbutadien; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.
8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymeren, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
9. Polymere, die sich von α , ω -ungesättigten Säuren und deren Derivate ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylate schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
10. Copolymeren der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmalamin; sowie deren Copolymeren mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
12. Homo- und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglycole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymeren mit Bisglycidethern.
13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylen, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyester und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamid, hergestellt aus Hexamethylenediamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren, oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
17. Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesteramide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexantereephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylengruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
- 5 21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- 10 23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
- 15 24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäurestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
- 25 25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
- 20 26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Baschleunigern vernetzt werden.
- 25 27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
- 30 28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBT/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.
- 35 29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.
- 40 30. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

[0049] Das erfindungsgemäss durch die Verbindungen der Formel (1) oder durch eine geeignete Kombination mit diesen Verbindungen stabilisierte organische Material kann gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Antioxidantien, Lichtstabilisierungsmittel, Metalldesaktivatoren, antistatische Mittel, flammhemmende Mittel, Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Säurefänger (basische Costabilisatoren), Pigmente und Füllstoffe. Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die neben den Verbindungen (1) oder Kombinationen zugesetzt werden, sind beispielsweise Verbindungen auf der Basis sterisch gehinderter Amine oder sterisch gehinderter Phenole oder Schwefel oder Phosphor enthaltende Costabilisatoren. Als geeignete, zusätzlich in Kombination einsetzbare Additive sind beispielsweise Verbindungen verwendbar, wie sie nachfolgend aufgeführt sind:

50 1. Antioxidantien

[0050]

- 55 1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methyl-cyclohexyl)-4,6-dimethyl-phenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole, wie z. B.

2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

5 1.2 Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctyl-thiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonyl-phenol.

10 1.3 Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyI-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)adipat.

15 1.4 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methyl-phenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

20 1.5 Alkylen-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonyl-phenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methyl-phenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-pentan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)butyrat].

30 1.6 O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat.

35 1.7 Hydroxybenzylisierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.

40 1.8 Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

45 1.9 Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octyl-mercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

50 1. 10 Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

55 1.11 Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-stearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.12 Ester der ss-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie mit

Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethyleneglycol, 1,2-Propan-diol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

5 1.13 Ester der ss-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethyleneglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

10 1.14 Ester der ss-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethyleneglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-(2,2,2)-octan.

15 1.15 Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethyleneglycol, 1,2-Propan-diol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

20 1.16 Ester der 3,3-Bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-buttersäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethyleneglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

25 1.17 Amide der ss-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenylpropionyl)-hydrazin.

30 1.18. Chroman-Derivate wie z.B. Tocopherol (α -Tocopherol, ss-Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol) sowie Mischungen davon (Vitamin E) und weitere Mischungen untereinander.

35 1.19. Ascorbinsäure (Vitamin C).

40 1.20. Aminische Antioxidantien, wie z. B. N, N'-Di-isopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di(naphthyl-2)-p-phenylenediamin, N-isopropyl,N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluolsulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenyl-amin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyl-diphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-4-methoxyphenyl-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'diaminodiphenylmethan, 1,2-Di-[2-methyl-phenyl]-amino-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Toly)-biguanid, Di-[4-(1',3'-di-methyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert Butyl-tert-Octyl diphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Do-decyl diphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/isohexyldi-phenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/diphenylaminen, 2,3-Di-hydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Di-hydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N,N,N',N'-Tetra-phenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexanethylenediamin, Bis-(2,2,6,6-tetra-methylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-ol.

2 UV-Absorber und Lichtschutzmittel

[0051]

5 2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-[2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxy-phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(α , α -dimethylbutyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-triazol, 20 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol] mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]_n mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.

20 2.2 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy, 4-Decyloxy, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

25 2.3 Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzosäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzosäureoctadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzosäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

30 2.4 Acrylate wie z.B. α -Cyan-ss,ss-diphenylacrylsäureethylester bzw. -isoctylester, α -Carbomethoxyzimtsäure-zimtsäuremethylester, α -Cyano-ss-methyl-p-methoxyzimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(ss-Carbo-methoxy-ss-cyanovinyl)-2-methylindolin.

35 2.5 Nickelverbindungen wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3 tetramethylbutyl)-phenols] wie der 1:1 oder der 1:2 Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzylphosphonsäuremonoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoiminen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenylundecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

40 2.6 Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-glutarat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-glutarat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalon-4-yl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylbehenat, 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidylbehenat, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetra-methyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und Tetrakis-4-tert-Octylamino-2,6-di-chlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-spiro [4,5] decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus N, N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-dihexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-dihexamethylendiamin und 4-n-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-methoxypropylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-methoxypropylamino-1,2,2,6,6-penta-

methylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-penta-methylpiperidyl)-1,3,5-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropyl-amino)ethan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidyl)-1,3,5-triazin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidyl)-1,3,5-triazin und 4-(4-n-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Umsetzungsprodukte von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetra-methyl-piperidyl)-1,3,5-triazin und 4-(4-n-Butylamino-2,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)-1,3,5-s-triazin mit ein- oder mehrwertigen Aminen, wobei zwischen einem und allen aktiven H-Atomen am Amin ersetzt werden, wie mit Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Hexamethylendiamin, 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetra-methyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion, Oligomerisiertes 2,2,4,4-Tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on, Oligomerisiertes 1,2,2,4,4-Pentamethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on, Oligomerisiertes 1-Acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-on, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-hen-eicosan-3-propansäure-dodecylester, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-3-propansäuretetradecylester, 2,2,3,4,4-Pentamethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]heneicosan-21-on, 2,2,3,4,4-Penta-methyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]heneicosan-3-propansäuredodecylester, 2,2,3,4,4-Pentamethyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-3-propansäure-tetradecylester, 3-Acetyl-2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]heneico-san-21-on, 3-Acetyl-2,2,4,4-tetra-methyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]heneicosan-3-propansäure-dodecylester, 3-Acetyl-2,2,4,4-tetra-methyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]heneicosan-3-propansäuretetradecylester, 1,1',3,3',5,5'-Hexahydro-2,2',4,4',6,6'-hexaaza-2,2',6,6'-bismethano-7,8-dioxo-4,4'-bis-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-biphenyl, Poly-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,8-diaza-decyclyen, Additionsverbindung von 2,2,6,6-Tetra-methyl-4-allyloxy-piperidin und Poly-methylhydrogensiloxan (Molmasse bis 4000), Additionsverbindung von 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-allyloxy-piperidin und Polymethylhydrogensiloxan (Molmasse bis 4000), N,N'-Diformyl-N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Di-formyl-N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, 5,11-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-3,5,7,9,11,13-hexaaza-tetracyclo-[7.4.0.02.7.13.13]-tetradecan-8,14-dion, 5,11-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-3,5,7,9,11,13-hexaaza-tetracyclo-[7.4.0.02.7.13.13]-tetradecan-8,14-dion, [(4-Methoxyphenyl)-methylen]-propandisäure-bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-ester, [(4-Methoxyphenyl)-methyl-en]-propandisäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-ester, 2,4,6-Tris-(N-cyclohexyl-N-[2-(3,3,4,5,5-pentamethyl-piperazinon-1-yl)-ethyl]-amino)-1,3,5-triazin, Copolymerisat aus Styrol mit Methylstyrol und Maleinsäureanhydrid umgesetzt mit 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Octadecylamin, Copolymerisat aus Styrol mit α -Methylstyrol und Maleinsäureanhydrid umgesetzt mit 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin und Octadecylamin, Polycarbonat mit 2,2'-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-imino]-bis-[ethanol] als Diolkomponente, Polycarbonat aus 2,2'-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-imino]-bis-[ethanol] als Diolkomponente, Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einem α -Olefin bis C₃₀ umgesetzt mit 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einem α -Olefin bis C₃₀ umgesetzt mit 1-Acetyl-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einem α -Olefin bis C₃₀ umgesetzt mit 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, sowie die N-Alkyl- und N-Aryl-oxyderivate der oben genannten Verbindungen mit freien NH-Gruppen am Piperidin, speziell α -Methylbenzyloxy- und Alkyloxy- von C₁ bis C₁₈.

2.7 Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetyl-Oxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten OXANILIDEN.

5 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4',6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butylpropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy]-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

20 3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhyclazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, OXANILID, Isophthalsäuredihydrazid, Sebacinsäurebisphenyl-hydrazid, N, N'-Diacyladiplipsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyloxsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloylthiopropionsäuredihydrazid.

25 4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythrithridiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecyl-pentaerythrithridiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythrithridiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythrithridiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythrithridiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythrithridiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythrithridiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-di-benz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-di-benz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit, Tris(2-tert-butyl-4-thio(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert-butyl)-phenyl-5-methyl)-phenylphosphit, 2,2',2"-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], Bis[2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol]phosphorigsäureethylester.

35 5. Hydroxylamine, wie z. B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydriertem Talgfeettamin.

40 6. Nitron, wie z. B. N-Benzyl-alpha-phenylnitron, N-Ethyl-alpha-methylnitron, N-Octylalphaheptyl-nitron, N-Lauryl-alphaundecylnitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecylnitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-Hexadecylalpha-heptadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-Heptadecyl-alphaheptadecylnitron, N-Octa-decyl-alpha-hexadecylnitron, Nitron abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen, hergestellt aus hydrierten Talgfeettaminen.

45 7. Zeolithe und Hydrotalcite, wie z. B. DHT 4A. Solche Hydrotalcite können nach der allgemeinen Formel



beschrieben werden, wobei

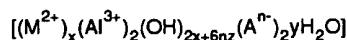
- 55 (M²⁺) Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn, Ni
- (M³⁺) Al, B, Bi
- An ein Anion der Wertigkeit n
- n eine ganze Zahl von 1-4

EP 1 078 929 A2

x einen Wert zwischen 0 und 0,5
 y einen Wert zwischen 0 und 2; bedeutet.
 A bedeutet OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, (OOC-COO)²⁻, (CHOHCOO)₂²⁻, HO⁻, (CHOH)₄CH₂COO⁻, C₂H₄(COO)₂²⁻, (CH₂COO)₂²⁻, CH₃CHOHCOO⁻, SiO₃²⁻, SiO₄⁴⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, BO₃³⁻, PO₃³⁻, HPO₄²⁻,

5 Bevorzugt eingesetzt werden Hydrotalcite, in welchen (M²⁺) für (Ca²⁺), (Mg²⁺) oder eine Mischung aus (Mg²⁺) und (Zn²⁺); (Aⁿ⁻) für CO₃²⁻, BO₃³⁻, PO₃³⁻ stehen. x hat einen Wert von 0 bis 0,5 und y hat einen Wert von 0 bis 2. Weiterhin können auch Hydrotalcite, die mit der Formel

10

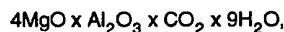
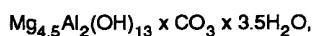


15 beschrieben werden können, eingesetzt werden. Hier steht (M²⁺) für Mg²⁺, Zn²⁺, bevorzugterweise jedoch Mg²⁺. (Aⁿ⁻) steht für ein Anion, besonders aus der Gruppe CO₃²⁻, (OOC-COO)²⁻, OH⁻ und S²⁻, wobei n die Wertigkeit des Ions beschreibt.

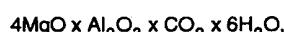
20 y steht für eine positive Zahl, bevorzugterweise zwischen 0 und 5, ganz besonders zwischen 0,5 und 5. x und z haben positive Werte, die bei x bevorzugt zwischen 2 und 6 liegen und bei z kleiner als 2 sein sollten. Besonders bevorzugt sind die Hydrotalcite der folgenden Formeln anzusehen:



25



30



35



40



Hydrotalcite werden im Polymer bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.%, besonders von 0,2 bis 3 Gew.%, bezogen auf die gesamte Polymerzubereitung, eingesetzt.

45

8. Thiosynergisten, wie z. B. Thiodipropionsäuredilaurylester oder Thiodipropionsäuredistearylester.

50

9. Peroxidzerstörende Verbindungen wie z.B. Ester der ss-Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-alkyldithiocarbamate, Zinkdibutyl-dithio-carbamat, Dioctadecylmonosulfid, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(ss-do-decylmercapto)-propionat.

55

10. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

11. Basische Co-Stabilisatoren wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat

EP 1 078 929 A2

oder Zinnbrenzcatechinat, Alkali- und Erdalkalosalze sowie das Zinksalz oder das Aluminiumsalz von Milchsäure.

5 12. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe, wie z. B. Talk, Metalloxide, wie z. B. Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen, organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie auch ihrer Salze, wie z. B. 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure; Diphenylessigsäure; Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; Acetale von aromatischen Aldehyden und polyfunktionellen Alkoholen wie z. B. Sorbitol, wie z.B. 1,3-2,4-Di(benziliden)-D-sorbitol, 1,3-2,4-Di(4-tolylen)-D-sorbitol, 1,3-2,4-Di(4-ethylbenziliden)-D-sorbitol, polymere Verbindungen, wie z. B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

10 13. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit, Holzmehl und andere Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

15 14. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

20 [0052] Die Additive der allgemeinen Formel (1) oder die beschriebenen Kombinationen werden nach den allgemein üblichen Methoden in das organische Material, vorzugsweise in das Polymere eingearbeitet. Die Einarbeitung kann beispielsweise durch Einmischen oder Aufbringen der Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive in oder auf das Polymere unmittelbar vor, während oder nach der Polymerisation oder in die Polymerschmelze vor oder während der Formgebung erfolgen. Auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere direkt oder Einmischen in eine Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymeren, gegebenenfalls unter nachträglicher Verdunstung des Lösemittels, kann die Einarbeitung erfolgen. Die Verbindungen sind auch wirksam, wenn sie in ein bereits granuliertes Polymer nachträglich in einem gesonderten Verarbeitungsschritt eingebracht werden. Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 1 bis 75, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Polymeren zugesetzt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

30 [0053] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese in irgendeiner Weise näher einzuschränken.

BEISPIELE 1 - 6

35 Herstellung der neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen

40 [0054] In einem geschlossenen Reaktionsgefäß werden 0,35 mol 2,2,5,5-Tetramethylpiperidin-4-on unter Eiskühlung in 80 g Eisessig eingerührt. Das Gemisch wird in der verschlossenen Apparatur auf 60°C erwärmt. Anschliessend werden 0,40 mol Blausäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf etwa 20°C werden 0,70 mol Keton (bzw. Aldehyd) und 40 g Eisessig zugegeben. Unter Eiskühlung wird Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch 0,80 mol Chlorwasserstoff aufgenommen hat. Die Mischung wird bei 80°C während 5 h gerührt und anschliessend im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Zugabe von 200 ml Aceton wird das Hydrochlorid der jeweiligen Zielverbindung abfiltriert, zwei mal mit je 50 ml Aceton nachgewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Dieses Hydrochlorid wird mit 1000 ml Wasser verrührt und mittels 30%-iger Natronlauge auf pH 9 gestellt. Der entstehende Niederschlag wird filtriert, zwei mal mit je 50 ml Wasser nachgewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weissen bis beige-farbenen feinkristallinen Pulvers isoliert.

50 TABELLE 1

Zusammenstellung der Eigenschaften der neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen (Unter Bezugnahme auf Formel (1) gilt: X ₁ = H; X ₂ = H)				
Nr.	X ₃	X ₄	Schmelzpunkt	Ausbeute
1	-CH ₃	-CH(CH ₃)-(CH ₂)-CH ₃	140 - 144 °C	77 %
2	-CH ₃	-(CH ₂)-C(CH ₃) ₃	192 - 194 °C	58 %

TABELLE 3

5	Mehrfachextrusion von Polypropylen (3. Generation) bei T= 230°C; das Polymer enthält folgende Komponenten als Basis-Additivierung: 0.05% Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox 1010; Hersteller Ciba Specialty Chemicals); 0.05% Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit (Irgafos 168; Hersteller Ciba Specialty Chemicals) sowie 0.10% Calciumstearat; die Konzentration des sterisch gehinderten Piperidin-Derivats (HAS) beträgt jeweils 0.15%.									
10	Vers.-Nr.	HAS	Melt	Flow	Index	(MFI)		Farbe	(YI)	
		Vorextr.	1.Extr.	3.Extr.	5.Extr.	Vorextr	1.Extr.	3.Extr.	5.Extr	
15	1	ohne HAS	2.62	3.04	3.74	3.84	3.28	11.23	13.54	15.13
	2	Tin. 770	2.74	2.92	3.27	3.94	4.77	11.81	14.84	17.29
20	3	Host. N 20	2.74	2.89	3.28	3.64	2.52	8.41	11.05	13.14
	4	Verbindg. 4	2.96	2.97	3.01	3.21	4.09	9.33	7.79	6.8

BEISPIEL 13

[0057] Künstliche Bewitterung von Polypropylen, das mit den betrachteten sterisch gehinderten Aminen zur Verlangsamung des UV-Abbaus stabilisiert ist. Nach der 1. Extrusion des in Beispiel 12 beschriebenen Versuchs wurden Proben mittels einer Heizpresse, Typ Fontijne bei einer Temperatur T=230°C zunächst für 90 Sekunden bei einem Pressdruck von 50kN, anschliessend nach Entspannen für gleichfalls 90 Sekunden mit einem Pressdruck von 500 kN zu Filmen (Dicke ca.100 µm) verarbeitet. Die Belichtung erfolgte unter Zuhilfenahme eines Geräts UV-CON A (max. Wellenlänge λ=340nm) mit Belichtungszyklen von 24 Stunden bei einer Temperatur der Schwarztafeln von T=50 °C. Die Zersetzung der Probe wurde anhand der mittels IR-Spektroskopie (Gerät Typ FTS 155, Hersteller Bio-Rad) verfolgten Carbonylabsorption verfolgt. Hierbei wurde die Zeit (in Stunden) bestimmt, innerhalb der ein Anstieg der Carbonylabsorption um 0.3 Einheiten beobachtet wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 verzeichnet.

TABELLE 4

Zeit der künstlichen Bewitterung, bis ΔCO > 0.3 Einheiten.						
Verbindg.	4	7	8	9	10	11
Zeit	1760 h	1532 h	1218 h	1034 h	615 h	1465 h

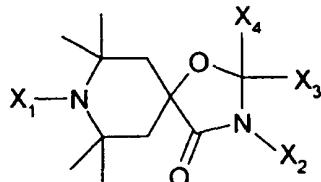
[0058] Es ist klar sichtbar, dass sich die erfindungsgemäße Verbindung 4 deutlich von den nicht erfindungsgemässen Vergleichsverbindungen abhebt.

40

Patentansprüche

1. Stabilisatoren der allgemeinen Formel (1)

45



55

TABELLE 1 (fortgesetzt)

Zusammenstellung der Eigenschaften der neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen (Unter Bezugnahme auf Formel (1) gilt: X ₁ = H; X ₂ = H)				
Nr.	X ₃	X ₄	Schmelzpunkt	Ausbeute
3	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	152 - 153 °C	85 %
4	-(CH ₂)-CH ₃	-(CH ₂)-CH(CH ₃)-(CH ₂)-CH ₃	114 - 116 °C	68 %
5	H	-(CH ₂)-CH(CH ₃) ₂	189 - 190 °C	72 %
6	H	-CH(CH ₃) ₂	150 - 151 °C	65 %

BEISPIELE 7 - 11

Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsverbindungen

[0055] Die Vergleichsverbindungen 7 - 11 werden nach der oben beschriebenen allgemeinen Methode hergestellt.

TABELLE 2

Zusammenstellung der Eigenschaften der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsverbindungen (Unter Bezugnahme auf Formel (1) gilt: X ₁ = H; X ₂ = H)				
Nr.	X ₃	X ₄	Schmelzpunkt	Ausbeute
7	Zusammen mit X ₄ :	-(CH ₂) ₁₁ -	221 - 222 °C	88 %
8	H	-(C ₆ H ₅)	264 - 265 °C	83 %
9	H	-para-(C ₆ H ₄)-C(CH ₃) ₃	254 - 264 °C	80 %
10	H	-para-(C ₆ H ₄)-O-(CH ₃)	223 - 225 °C	75 %
11	-(CH ₂)-CH ₃	-(C ₆ H ₅)	192 - 194 °C	67 %

BEISPIEL 12

[0056] Schmelzstabilisierung von Polypropylen, das mit den betrachteten sterisch gehinderten Aminen zur Verlangsamung des thermischen Abbaus bei der Polymerverarbeitung stabilisiert ist. 100 Teile Polypropylen-Pulver, Typ Eltex P HL 001PF (Hersteller Solvay Polyolefines) wurden zusammen mit der Basisstabilisierung bestehend aus 0.05 Teilen Pentaerythrit-tetrakis-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox 1010; Hersteller Ciba Specialty Chemicals) und 0.10 Teilen Ca-Stearat, 0.05 Teilen Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit (Irgafos 168; Hersteller Ciba Specialty Chemicals) sowie 0.15 Teilen des sterisch gehinderten Piperidin-Derivats (z.B. Formel Typ 1) in einem Labormischer, Typ Major (Hersteller Kenwood) vermischt. Mit der so hergestellten Mischung wurde eine Vorextrusion in einem Einschnecken-Laborextruder (Schnecken-Durchmesser 25mm; UD=25; Kompression 1:3) (Hersteller Collin) mit 80 U/min. bei T=220°C durchgeführt. Die Mehrfachextrusion (1.-5. Passage) des Gemisches erfolgte im gleichen Extruder mit einer Drehgeschwindigkeit der Schnecke von 50 U/min. bei einer Temperatur aller Extruderzonen von T = 230 °C durch eine Düse vom Durchmesser 4 Millimetern. Der Schmelzindex wurde bei T = 230 °C mittels eines Schmelzindex-Messgeräts Typ 4105 des Herstellers Zwick unter Verwendung eines Normgewichts von 2.16kg bestimmt. Die Bestimmung der Farbe (YI) des Granulats erfolgte mittels eines Spektrocolorimeters, Typ CM 3500d (Hersteller Minolta). Tabelle 3 gibt die Resultate der Mehrfachextrusion unter den geschilderten Bedingungen wieder.

50

55

worin

5 X_1 Wasserstoff, eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe; ein Sauerstoffradikal O*; -OH; -NO; -CH₂CN; Benzyl; Allyl; eine C₁-C₃₀-Alkoxygruppe; eine C₅-C₁₂-Cycloalkyloxygruppe; eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch durch eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder ein Halogen oder eine Nitrogruppe substituiert sein kann; eine C₇-C₂₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch durch eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder ein Halogen oder eine Nitrogruppe substituiert sein kann; eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe; eine C₃-C₆-Alkinylgruppe; eine C₁-C₁₀-Acylgruppe; Halogen; einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Phenylrest, bedeutet;

10 X_2 Wasserstoff, einen [CH₂-CH₂-C(O)-O-X₅]-Rest, einen [CH₂-C(CH₃)H-C(O)-O-X₅]-Rest; eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe bedeutet;

15 X_3 und X_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl substituierten Phenylrest oder eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, wobei mindestens einer der zwei Reste X_3 oder X_4 eine verzweigte C₄-C₂₂-Alkylgruppe, bedeuten; und worin

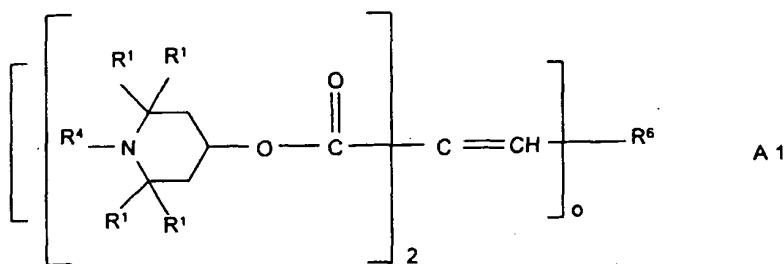
20 X_5 eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe bedeutet.

2. Gemisch aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 mit einer oder mehreren Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine der Formeln A1 bis A10,

20

25

30



worin

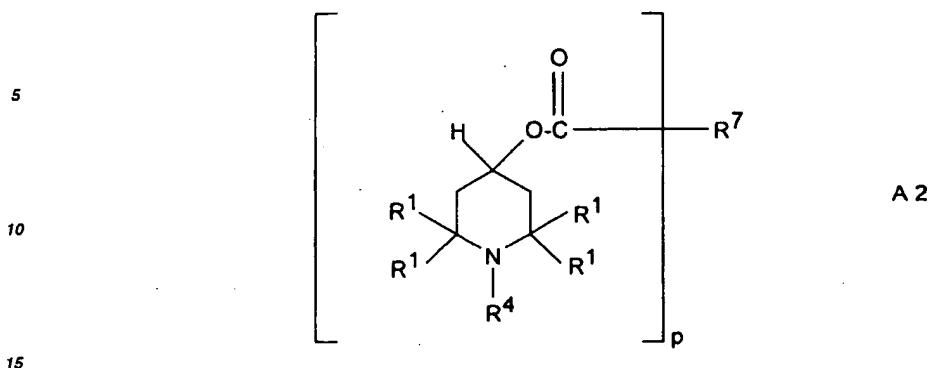
35

R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und
 R⁴ entweder Wasserstoff oder eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O*, -OH, -NO-, CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C₁-C₃₀-Alkoxygruppe, eine C₅-C₁₂-Cycloalkyloxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₇-C₂₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₃-C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₁₀-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl,
 R⁶ einen ein oder mehrfach durch Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Nitro, Ami-
 no, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, oder Acyl substituierten aromatischen Rest,
 o 1 oder 2, bedeutet.

45

50

55

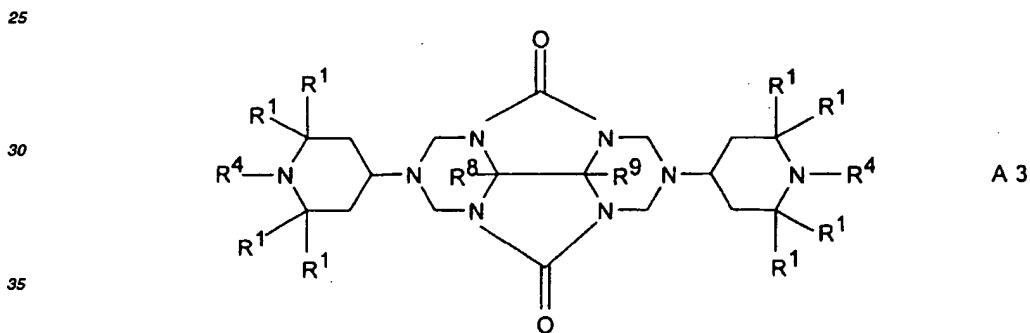


worin

20

R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
p 1 oder 2 und
für p = 1 R⁷ C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₁₈-Oxaalkyl, C₂-C₁₈-Thiaalkyl, C₂-C₁₈-Azaalkyl oder C₂-C₈-Alkenyl bedeutet,
für p = 2 R⁷ C₁-C₂₂-Alkylen, C₂-C₁₈-Oxaalkylen, C₂-C₁₈-Thiaalkylen, C₂-C₁₈-Azaalkylen oder C₂-C₈-Alkenylen bedeutet.

25



worin

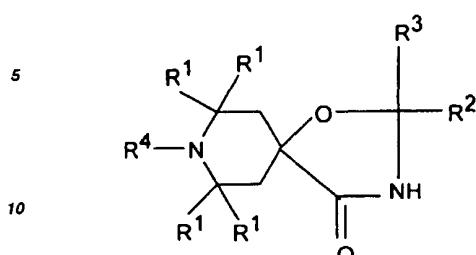
40

R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, -Aryl oder -Carbonsäureester,
R⁸ und R⁹ zusammen eine Tetra- oder Pentamethylgruppe bedeuten.

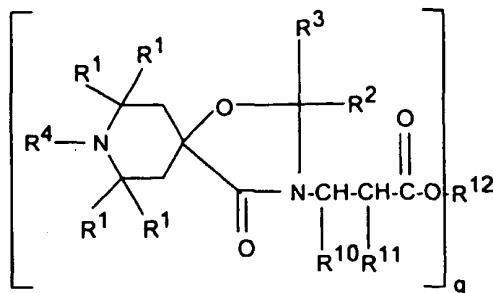
45

50

55



15 A 4

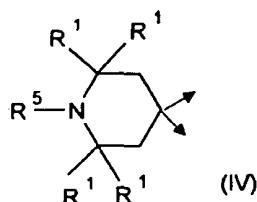


worin

20 R¹ und R⁴ die weiter oben angeführten Bedeutungen haben,
 R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe oder zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen Ring der Ringgrösse 5 bis 13 oder zusammen mit dem sie bindenden C-Atom eine Gruppe der Formel (IV),

25

30

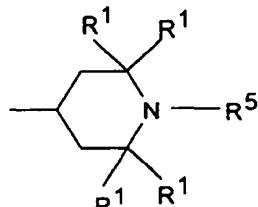


35 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander entweder Wasserstoff oder eine C₁-C₂₂-Alkylgruppe, ein Sauerstoffradikal O[•], -OH, -NO, -CH₂CN, Benzyl, Allyl, eine C₁-C₃₀-Alkoxygruppe, eine C₅-C₁₂-Cycloalkyloxygruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₇-C₂₀-Arylalkyloxygruppe, wobei der Arylrest zusätzlich noch substituiert sein kann, eine C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₃-C₆-Alkinylgruppe, eine C₁-C₁₀-Acylgruppe, Halogen, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeuten,

40 q eine Zahl von 1 oder 2,
 R¹⁰ Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder Carb-C₁-C₂₁-Alkoxy,
 R¹¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R¹² für q = 1 Wasserstoff, C₁-C₂₁-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₆-C₁₂-Cycloalkyl, ein Radikal der Formel

45

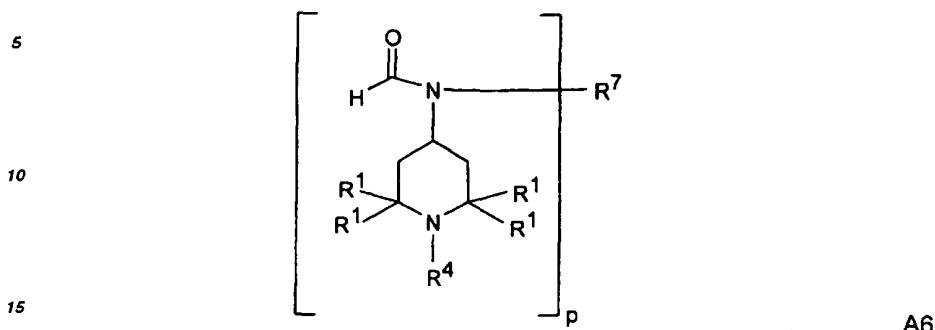
50



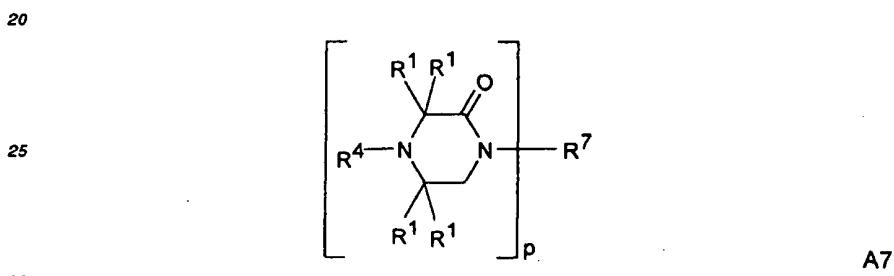
55

bedeutet, wobei R¹ und R⁵ die weiter oben angeführte Bedeutung haben, und

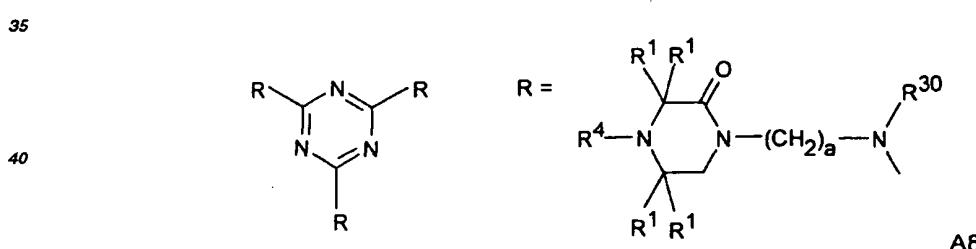
R¹² für q = 2 C₁-C₁₈-Alkylen, C₅-C₉-Cycloalkylen oder Arylen bedeutet.



wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen.



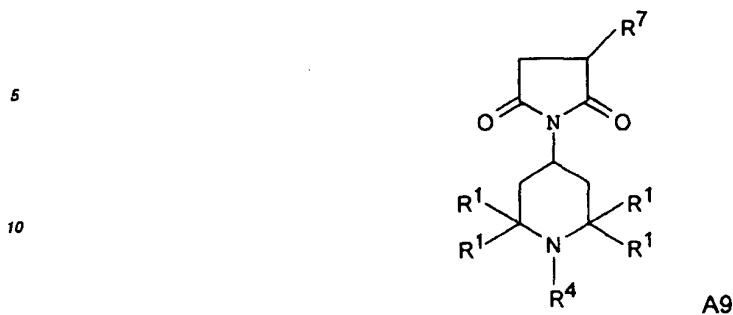
wobei R¹, R⁴, R⁷ und p die oben genannten Definitionen besitzen.



45

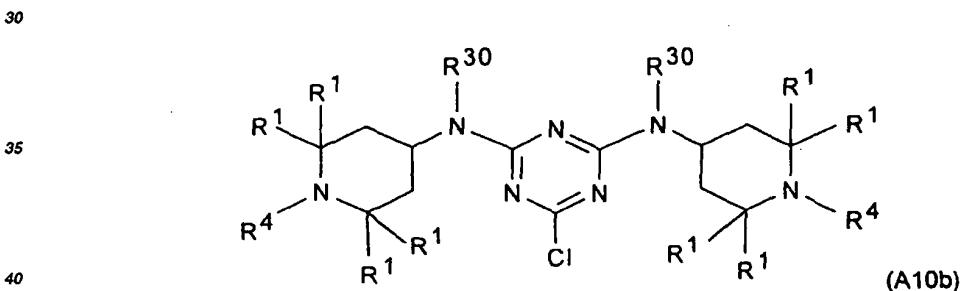
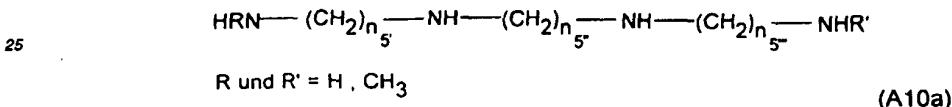
wobei

R¹, R⁴ die oben genannten Definitionen besitzen,
R³⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl, und
50 a eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet.



wobei
 R¹ und R⁴ die obige Bedeutung hat und
 R⁷ die in der Formel A2 für p=1 definierte Bedeutung hat.

20 Ein Produkt A10 erhältlich durch Umsetzung eines Polyamins der Formel A10a mit Formel A10b:

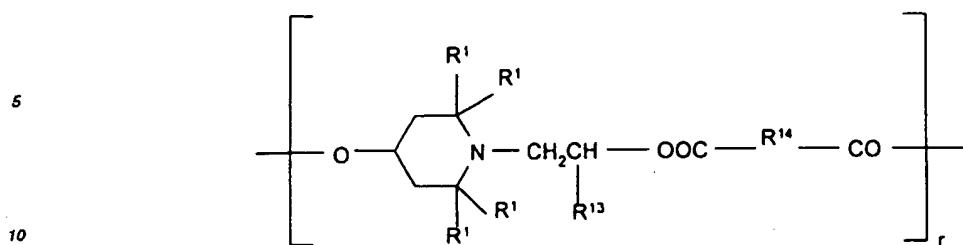


wobei
 R¹, R⁴ und R³⁰ die oben angegebene Bedeutung haben,
 n_{5'}, n_{5''} und n_{5'''} unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 ist.

45

50

3. Gemisch aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 mit einer oder mehreren polymeren HALS-Verbindungen der Formeln B1 bis B7

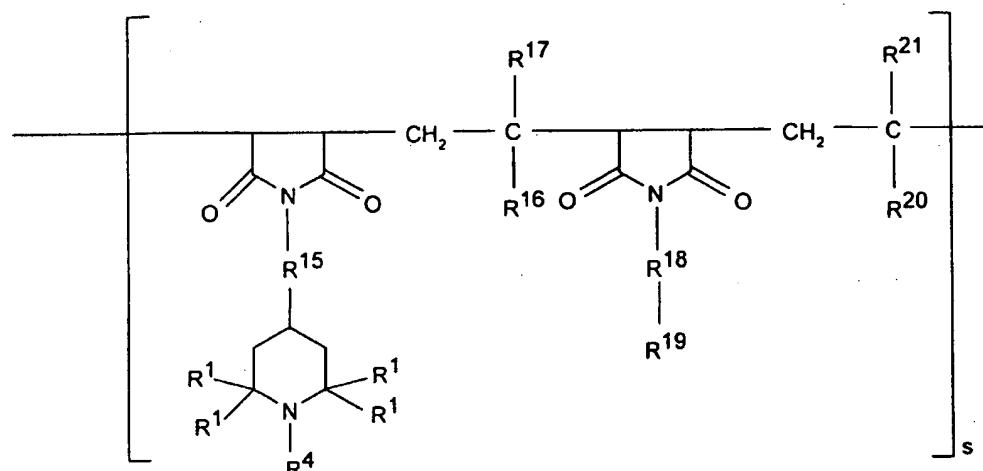


B1

worin

R¹ Wasserstoff, C₅-C₇-Cycloalkyl oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe,R¹³ Wasserstoff oder Methyl,R¹⁴ eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen und

r eine Zahl von 2 bis 50 bedeutet.

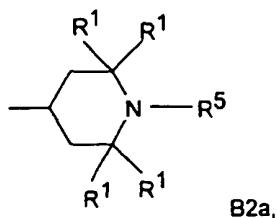


B2

wobei

R¹ und R⁴ die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben,R¹⁵ und R¹⁸ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe -N(R²²)-CO- R²³-CO- N(R²⁴)-,R²² und R²⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, oder eine Gruppe der Formel

5



10

R²³
R¹⁶, R¹⁷, R²⁰, R²¹ eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen,
unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, oder ei-
ne Gruppe der Formel B2a,

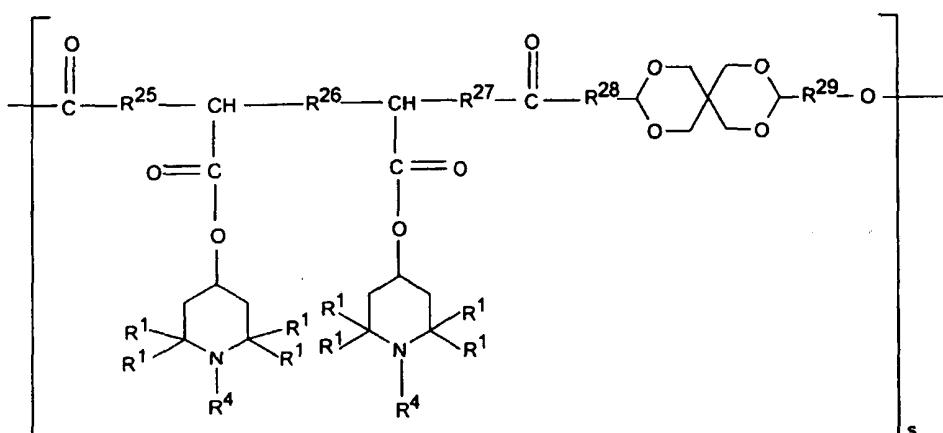
15 R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder eine Grup-
pe der Formel B2a bedeuten und
s eine Zahl von 1 bis 50 ist.

20

25

30

35



40

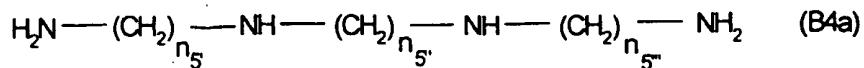
wobei

R¹, R⁴ und s die oben angegebenen Bedeutungen haben,
R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ und R²⁹ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen sind.

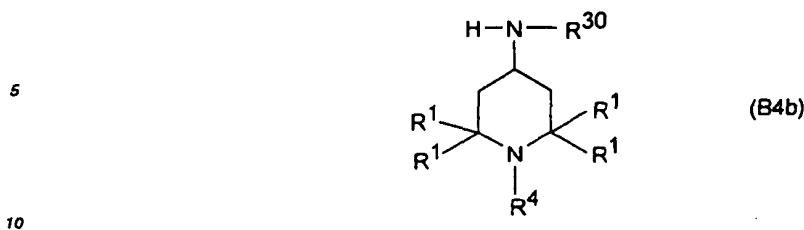
45

Ein Produkt B4 erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel B4a mit Cyanur-
säurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel B4b,

50

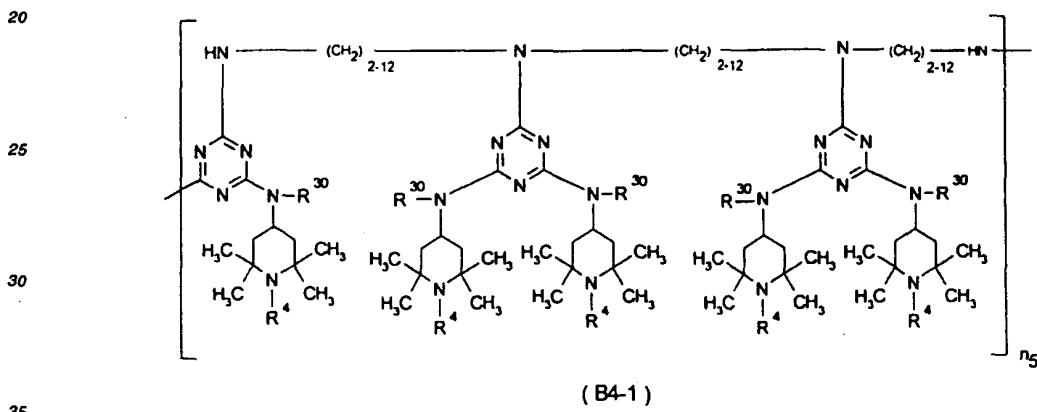


55



wobei

15 R^1 und R^4
 n_5 , $n_{5'}$ und $n_{5''}$
 R^{30} die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben,
unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 sind,
die oben angegebene Bedeutung hat; wobei B4 eine Verbindung der Formel B4-1, B4-2,
B4-3

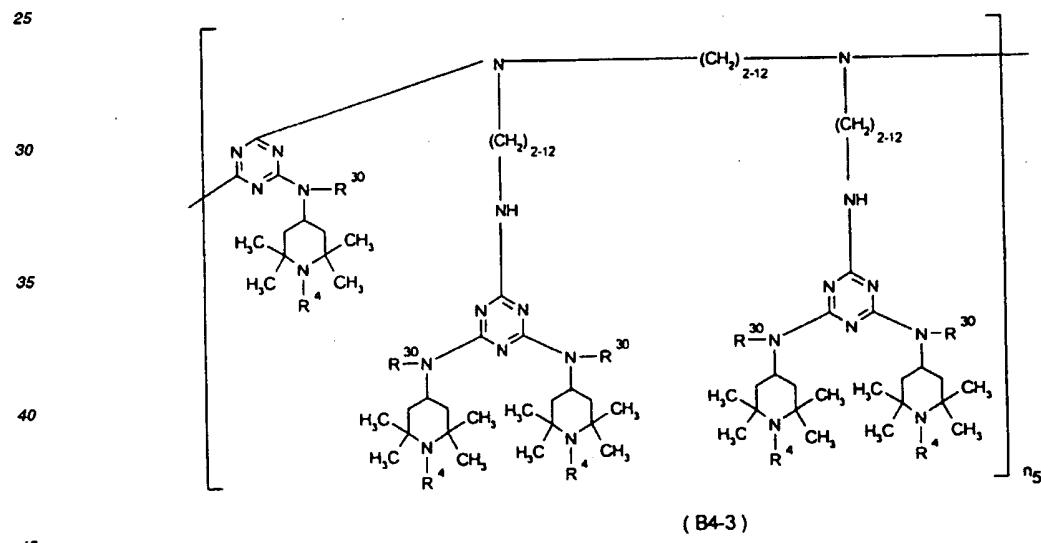
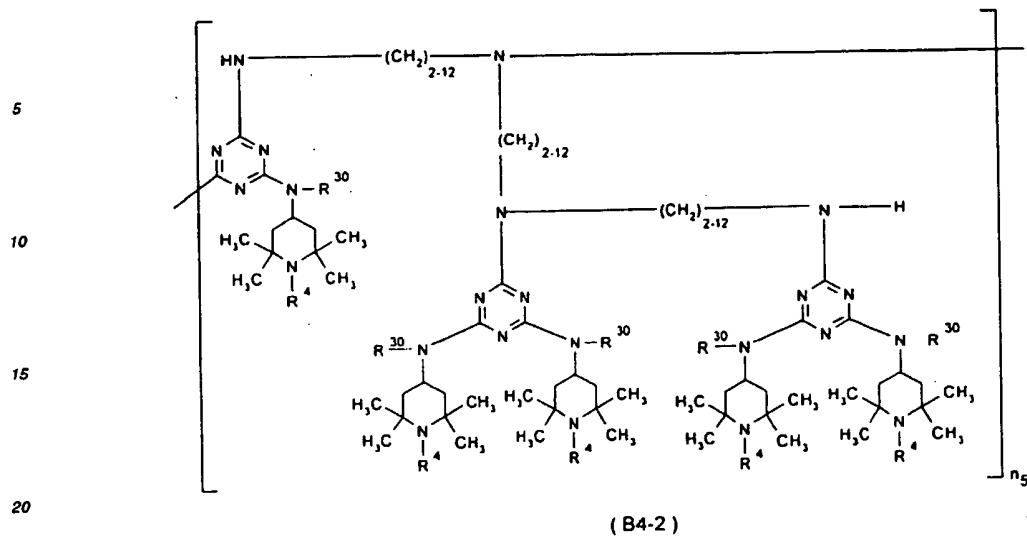


40

45

50

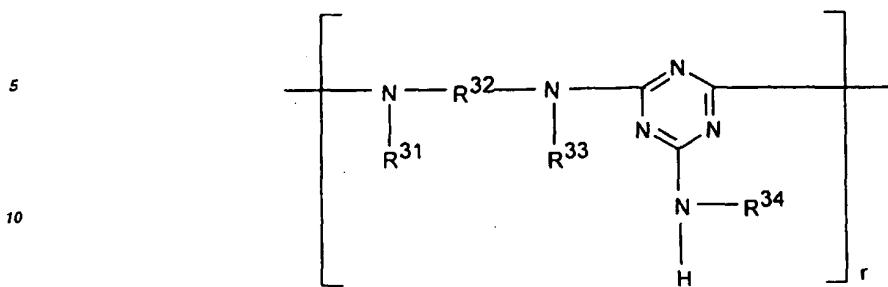
55



oder ein Gemisch daraus darstellt, worin

50 n_5 1 bis 20,
 R^4 und R^{30} die oben angegebene Bedeutung haben;

55



wobei

20 r die bei Formel B1 angegebene Bedeutung hat,
R³¹, R³³ und R³⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch
C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, durch -OH und/oder C₁-
C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, am Phenylrest durch -OH
und/oder C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl oder eine Gruppe der
Formel B5a bedeuten,

25



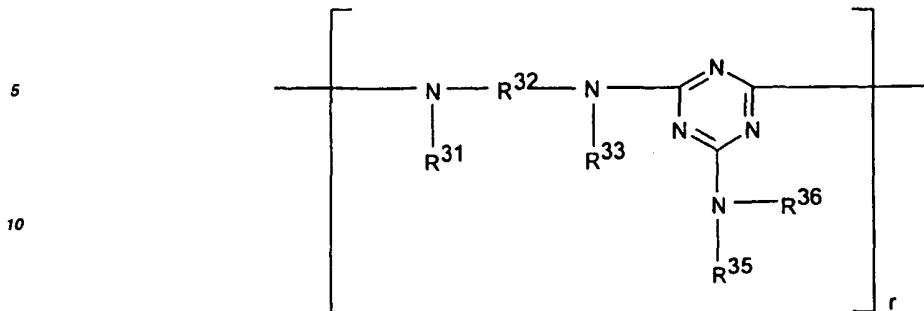
35 R¹ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
C₂-C₁₈-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen oder C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-Cycloalkylen)
ist, oder

40 die Reste R³¹, R³² und R³³ zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis
10-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und wobei mindestens einer der
Reste R³¹, R³³ und R³⁴ eine Gruppe der Formel B5a darstellt.

45

50

55

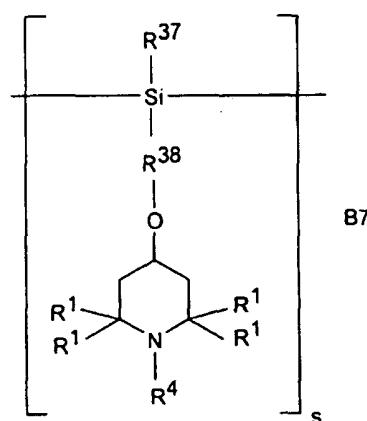


86

worin

20 R³¹, R³², R³³ und r die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 R³⁵ und R³⁶ unabhängig voneinander die Definition von R³⁴ haben kann, oder
 R³⁵ und R³⁶ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen heterozyklischen Ring bilden, wobei dieser zusätzlich zum Stickstoff-Heteroatom noch ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ein Sauerstoffatom, enthalten kann und mindestens einer der Reste R³¹, R³³, R³⁵ und/oder R³⁶ eine Gruppe der Formel (B5a) darstellt

25

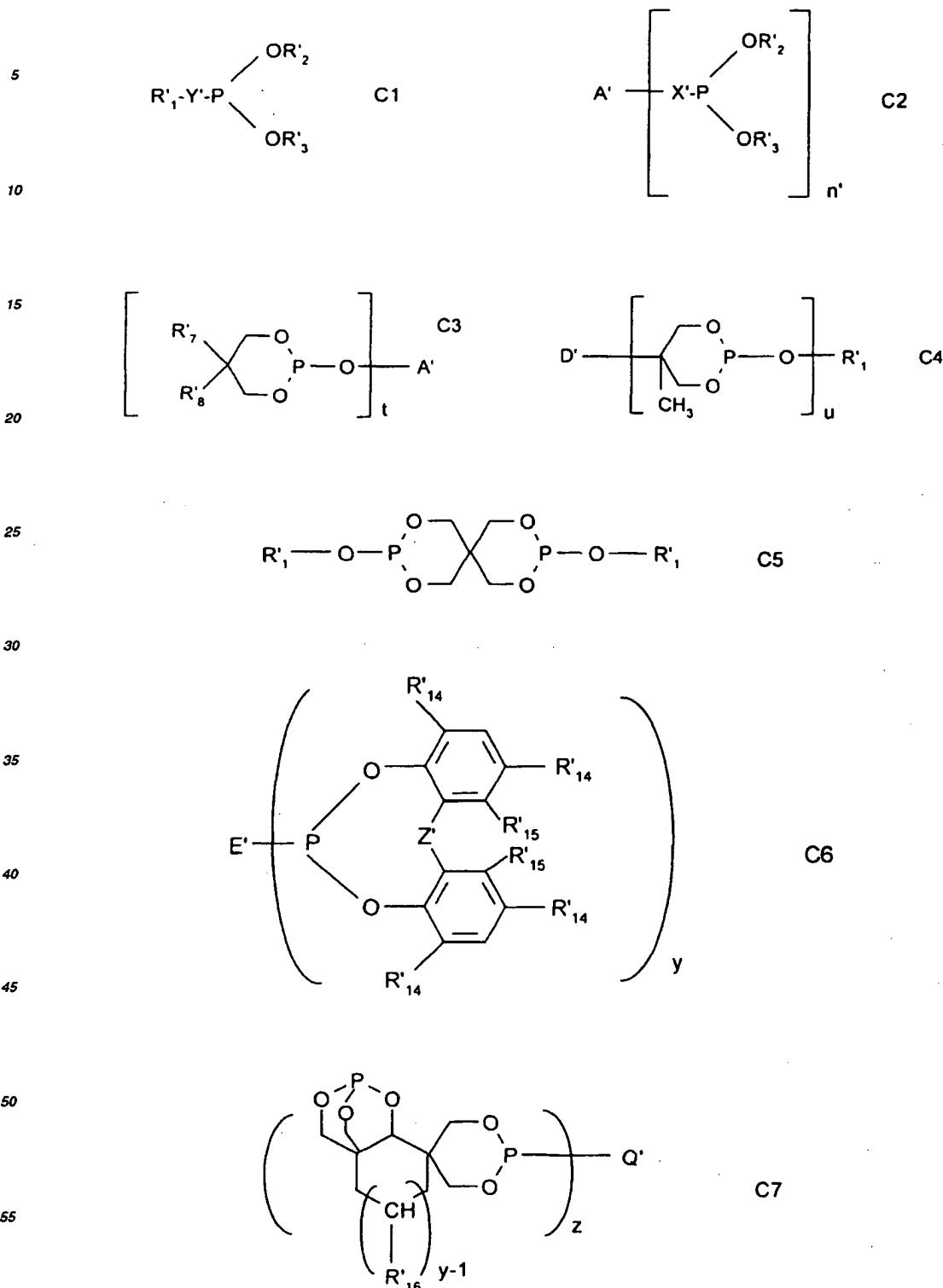


87

wobei

50 R¹ und R⁴ die weiter oben angegebene Bedeutung haben,
 s die in Formel B3 angegebenen Bedeutung hat,
 R³⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl oder
 durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiertes Phenyl ist, und
 R³⁸ C₃-C₁₀-Alkylen darstellt.

55 4. Mischung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 und einem oder mehreren Phosphor-Stabilisatoren der allgemeinen Formeln C1 bis C7

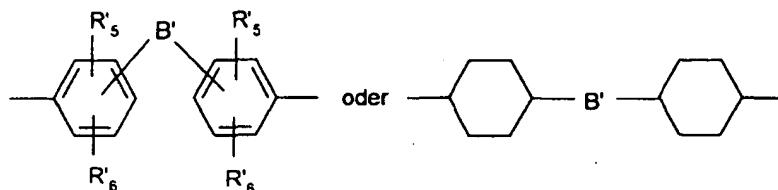


EP 1 078 929 A2

worin die Indices ganzzahlig sind und n' für 2, 3 oder 4; u für 1 oder 2; t für 2 oder 3; y für 1, 2 oder 3; und z für 1 bis 6 steht; A', wenn n' 2 ist, Alkylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR'₄- unterbrochenes Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; ein Rest einer der Formeln

5

10



15

oder Phenylen ist;

20

A' wenn n' 3 ist, ein Rest der Formel -C_rH_{2n-1} ist;
A' wenn n' 4 ist, den Rest der Formel C(CH₂)₄- bedeutet;
A'' die Bedeutung von A', wenn n' 2 ist, hat;
B' einen Rest der Formel -CH₂-; -CHP'₄-; -CR'₁R'₄-; -S- oder eine direkte Bindung darstellt; oder C₅-C₇-Cycloalkylen; oder mit 1 bis 4 C₁-C₄-Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiertes Cyclohexylen bedeutet,

25

D' wenn u 1 ist, Methyl und, wenn u 2 ist, -CH₂OCH₂- bedeutet;
E' wenn y 1 ist, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, ein Rest der Formel -OR', oder Halogen ist;

E' wenn y 2 ist, ein Rest der Formel -O-A"-O- ist;

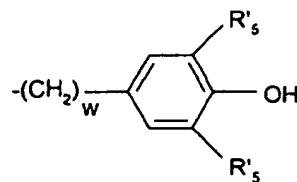
E' wenn y 3 ist, ein Rest der Formel R'₄C(CH₂O)₃- oder N(CH₂-CH₂-O-)₃ ist; für den Rest eines mindestens z-wertigen Alkohols oder Phenols steht, wobei dieser über das (die) alkoholische(n) bzw. phenolische(n) O-Atom(e) an das (die) P-Atom(e) gebunden ist;

30

R'₁, R'₂ und R'₃ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; mit Halogen, -COOR'₄, -CN oder -CONR'₄R'₄' substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; durch -S-, -O- oder -NR'₄- unterbrochenes Alkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen; Phenyl-C₁-C₄-alkyl; Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; Phenyl oder Naphthyl; mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit Phenyl-C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl; oder ein Rest der Formel

35

40



45

50

R'₄ sind, worin w eine ganze Zahl aus dem Bereich 3 bis 6 bedeutet; beziehungsweise die Reste R'₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

R'₅ und R'₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen sind;

55

R'₇ und R'₈ im Fall t = 2 unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen einen 2,3-Dehydropentamethylenrest darstellen; und

R'₇ und R'₈ im Fall t = 3, Methyl bedeuten; unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder Cy-

die Substituenten R'₁₄

die Substituenten R'₁₅
R'₁₆ clohexyl sind;
unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl; und
Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt und im Fall, dass mehrere Reste R'₁₆ vorhan-
den sind, die Reste R'₁₆ gleich oder verschieden sind;
jeweils eine direkte Bindung oder -O- darstellen; und
eine direkte Bindung; -CH₂-; -C(R'₁₆)₂- oder -S- ist.

5 X' und Y'
z

10 5. Mischung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 und UV-Absorbern aus der Klasse
der 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxyphenylbenztriazole, Zimtsäurederivate oder der Oxanilide.

15 6. Mischung gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel
(1) zwischen 1 und 99 Gew.-% liegt.

15 7. Mischung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 und Zeolithen oder Hydrotalciten.

15 8. Mischung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 allein oder in Mischungen gemäss
den Ansprüchen 1 bis 4 und einem oder mehreren N,N-dialkylsubstituierten Hydroxylaminen.

20 9. Mischung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gemäss Anspruch 1 und einem oder mehreren basischen
oder sonstigen säurebindenden Costabilisatoren aus der Gruppe der Metallcarboxylate, -oxide, -hydroxide, -car-
bonate, und/oder Zeolithe, und/oder Hydrotalcite.

25 10. Verwendung von Stabilisatoren gemäss den Ansprüchen 1 oder von Mischungen gemäss den Ansprüchen 2 bis
9 zum Stabilisieren von organischem Material.

25

30

35

40

45

50

55